Berechnung der Schwingungs-Rotations-Energieniveaus und - Wellenfunktionen kleiner Moleküle aus experimentellen und quantenchemischen Daten mit Hilfe der störungstheoretischen und der Variationsmethode

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

1979

vorgelegt
von
Paul Hennig
aus München
1978

Berechnung der Schwingungs-Rotations-Energieniveaus und - Wellenfunktionen kleiner Moleküle aus experimentellen und quantenchemischen Daten mit Hilfe der störungstheoretischen und der Variationsmethode

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Paul Hennig
aus München
1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent : Dr. G. Strey
2. Referent : Dr. R. Kippenhahn

Tag der mündlichen Prüfung : 28.5.79

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A)	Einleitung	1
B)	Theorie	7
1.	Zur Born-Oppenheimer-Näherung	7
2.	Lösung des Elektronen-Anteils der Schrödingergleichung	11
2.1.	Hartree-Fock-Näherung (SCF-Methode = "self-consistent field")	12
2.2.	Konfigurations-Wechselwirkung (CI-Methode = "configuration interaction)	14
3.	Das zweiatomige Molekül	16
3.1.	Der starre zweiatomige Rotator	16
3.2.	Der zweiatomige harmonische Oszillator/ starre Rotator	18
3.3.	Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls (Störungsrechnung)	21
3.4.	Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines zweiatomigen Moleküls (Variationsrechnung)	23
4.	Das mehratomige Molekül	26
4.1.	Transformation von raumfesten Koordinaten auf molekülfeste Koordinaten; Euler' sche Winkel; Drehimpulsoperator	27
4.2.	Der Hamiltonoperator eines mehratomigen nichtlinearen Moleküls	32
4.3.	Der mehratomige starre Rotator	35
4.3.1.	Der symmetrische Kreisel	37
4.3.2.	Der asymmetrische Kreisel	40
4.4.	Der mehratomige harmonische Oszillator/ starre symmetrische Rotator	42

Seite

4.5. Der Hamiltonoperator eines mehratomigen linearen Moleküls; der entartete harmonische Oszillator 44

4.6. Transformation des Schwingungs-Potentials von inneren Koordinaten auf Normalkoordinaten; Bestimmung der Konstanten im Hamiltonoperator 52

4.6.1. Isotopenunabhängige Formulierungen des Potentials 59

4.6.2. Berechnung der harmonischen spektroskopischen Konstanten 62

4.6.3. Transformation der anharmonischen Potentialkonstanten 68

4.7. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen Moleküls (Störungsrechnung) 79

4.8. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen nichtlinearen Moleküls (Variationsrechnung) 84

4.9. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen linearen Moleküls (Variationsrechnung) 93

C) Computerprogramme 96

1. Ab initio-Programme 97

2. Das Programm SURFAC 98

3. Das Programm FORCEC 103

4. Das Programm WAVFCT 108

D) Vergleich der verschiedenen Rechenmethoden 112

Seite

E) Durchgeführte Rechnungen 120
1. Testrechnungen an zweiatomigen Molekülen (HCl , CO) 120
2. Rechnungen am Wasser-Molekül 126
2.1. Störungstheoretische Methode 126
2.2. Variationsmethode 128
Tabellen 1 - 6 134
3. Rechnungen an dreiatomigen linearen Molekülen (HCN, HNC, HCO^+, HOC^+, HNN^+) 140
3.1. Störungstheoretische Methode 141
3.2. Variationsmethode 144
Tabellen 7 - 13 151

F) Zusammenfassung 165

Anhang I : Zur Störungstheorie 168
Anhang II : Zum Variationsverfahren 174
Anhang III: Matrixelemente der normierten Hermite'schen Funktionen für nichtentartete Koordinaten 177
Anhang IV : Matrixelemente der normierten Laguerre'schen Funktionen für entartete Koordinaten 182
Anhang V : Matrixelemente der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels 194
Anhang VI : Störungstheoretische Formeln für die wichtigsten spektroskopischen Konstanten 197

Literaturverzeichnis 202

A) Einleitung

Ein Teilgebiet der experimentellen Molekülspektroskopie beschäftigt sich mit der Messung und der Analyse von Schwingungs-Rotations-Spektren molekularer Gase. Die Kenntnis dieser Spektren ist aus verschiedenen Gründen wichtig.So benötigt man zum Beispiel in der Laser-Technologie die genauen Linienlagen, um genaue Voraussagen über die zu erwartenden Verstärkungseffekte machen zu können. In der Chemie, im Umweltschutz, in der Meteorologie, der Aerologie und in der Astronomie dienen solche Spektren der Identifikation von Molekülen, der Aufklärung ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften, sowie der Erforschung der Umweltbedingungen am Ort der Emission bzw. Absorption der Linien.
Bei der Analyse der Schwingungs-Rotations-Banden werden gewöhnlich die beteiligten Energieniveaus nach den Schwingungs- und Rotations-Quantenzahlen entwickelt. Dadurch kann man die unübersichtlich große Zahl von beobachteten Linien auf wenige sogenannte spektroskopische Konstanten reduzieren. Mit zunehmender Genauigkeit der Messungen und zunehmender Zahl von beobachteten Frequenzen wächst aber auch die Anzahl von Koeffizienten, die nötig sind, um das gemessene Spektrum gut wiederzugeben. Wenn zudem die Spektren von verschiedenen isotopensubstituierten Varianten des Moleküls bekannt sind, so besteht verstärkt das Bedürfnis, die spektroskopischen Konstanten dieser Isotope auf fundamentalere Größen zurückzuführen, welche die allgemeine Struktur des Moleküls beschreiben. Das geschieht dadurch, daß man aus den bekannten Daten sogenannte Kraftkonstanten ableitet, das sind massenunabhängige Entwicklungskoeffizienten des Schwingungspotentials.Dieses Potential, welches die Bindungsstärken der einzelnen Bindungen des Moleküls beschreibt und durch die Elektronen erzeugt wird, kann andererseits auch aus rein quantentheoretischen Überlegungen durch Lösen des Elektro-

nen-Anteils der Schrödingergleichung bestimmt werden.
Wenn man einmal das Schwingungspotential eines Moleküls kennt, so kann man daraus rückwärts die Schwingungs-Rotations-Linien aller beliebigen Isotopenvarianten berechnen. Da man in den quantenchemischen Rechnungen, den sogenannten ab initio-Rechnungen, prinzipiell alle nur denkbaren (in der Praxis beschränkt durch die Anzahl der Elektronen) Molekeln untersuchen kann, bietet sich dieses Vorgehen nicht nur zur Kontrolle und Ergänzung von experimentell bestimmten Kraftkonstanten an, sondern auch zur Identifikation bisher unbekannter Moleküle und zur Voraussage ihrer Eigenschaften.
Ein gutes Anwendungsbeispiel dafür bietet die Astrophysik: Mit Hilfe radioastronomischer Methoden wurde in den letzten Jahren eine große Zahl von Molekülen in dichten interstellaren Wolken entdeckt mit einer bis dahin unerwarteten Häufigkeit und Komplexität der molekularen Zusammensetzung (H_2O, HCN,Formaldehyd,Äthyl- und Methylalkohol,Ameisensäure).Damit wurde eine neue Entwicklung in der Astrophysik eingeleitet; es entstand das Fachgebiet der Astrochemie.Die früheren Beobachtungsmöglichkeiten von Molekülen im interstellaren Raum beschränkten sich hauptsächlich auf einige Absorptionslinien im sichtbaren (CH,CH^+,CN) und im ultravioletten (H_2,CO) Spektralbereich. Diesen Linien entsprechen Elektronenübergänge aus dem Grundzustand dieser Molekeln in untere elektronisch angeregte Zustände. Aufgrund der Energieverhältnisse in den dichten interstellaren Wolken sind jedoch solche Elektronenübergänge nur für wenige Moleküle möglich. Durch die Radioastronomie wurden nun aber auch niederenergetische Schwingungs- und Rotationsübergänge beobachtbar, deren Wellenlängen im Zentimeter- und Millimeterbereich liegen.
Auf diese Weise wurden seit 1970 bereits über 40 Moleküle entdeckt; und ihre Zahl wächst ständig weiter. Weitaus die meisten der beobachteten Linien im Millimeterbereich konn-

ten aus Labormessungen bekannten Rotationsübergängen stabiler Moleküle zugeordnet werden. Für einige Linien jedoch gab es zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung keine Erklärungsmöglichkeit durch Labormessungen. Die Vermutung lag nahe, daß es sich dabei um besonders instabile und reaktive Ionen handeln könnte, die auf der Erde nur unter höchsten Schwierigkeiten beobachtet werden können, unter den völlig anderen Bedingungen der interstellaren Wolken (geringe Dichte, niedrige Temperatur) dagegen relativ langlebig sind.
An dieser Stelle ist nun ein besonders günstiger Ansatzpunkt für quantenchemische Rechnungen, da die in Frage kommenden Molekülionen und Radikale sich für theoretische Untersuchungen wegen ihrer geringen Größe (wenige Kerne,wenige Elektronen) besonders gut eignen. Obwohl die Genauigkeit dieser Rechnungen bei weitem nicht an die Präzision der Mikrowellenmessungen herankommt, liefern sie doch oft dem Experimentator wertvolle Hinweise für seine Arbeit, sodaß sich die theoretischen Untersuchungen nicht nur wegen der Einblicke in die Struktur der untersuchten Objekte lohnen, sondern in Anbetracht des hohen apparativen Aufwandes der Messungen unter Umständen sogar finanziell.
Die Bestimmung der Schwingungs-Rotations-Spektren aus den Kraftkonstanten, welche das Potential beschreiben, kann prinzipiell mit Hilfe zweier verschiedener Methoden erfolgen:

1. Mit Hilfe der Störungstheorie, oder eleganter durch Kontakt-Transformationen, kann man nach und nach analytisch die Außerdiagonalelemente der Hamiltonmatrix auf die Diagonale projizieren. In der Praxis werden gewöhnlich zwei solche Transformationen ausgeführt; unter Umständen (Resonanzen) muß man jedoch zusätzlich auch noch Außerdiagonalelemente höherer Ordnung berücksichtigen.Durch diese analytische Diagonalisierung erhält man nun explizite Formeln, welche die Verbindung zwischen den spektrosko-

pischen Konstanten eines Moleküls und den Entwicklungskoeffizienten seines Potentials herstellen. Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es möglich, die Kraftkonstanten an die beobachteten Daten eines Moleküls anzupassen. Die Bestimmung von Schwingungs-Rotations-Wellenfunktionen ist bei dieser Methode nicht ausgeschlossen, wird jedoch in der Praxis wegen der Kompliziertheit der benötigten Formeln bisher nicht durchgeführt.

2. In der Variationsmethode wird dagegen die Schrödingergleichung für die Schwingungs- und Rotations-Bewegung des Moleküls direkt gelöst. Dazu werden die Schwingungs-Rotations-Wellenfunktionen durch eine Linearkombination geeigneter Basisfunktionen angenähert. Mit diesen werden nun alle Matrixelemente des Hamiltonoperators des betreffenden Moleküls berechnet. In der vorliegenden Arbeit geschieht das mit Hilfe analytischer Ausdrücke, man kann jedoch die Integration auch numerisch ausführen.
Durch numerisches Lösen der resultierenden Säkulargleichung erhält man dann direkt die Schwingungs-Rotations-Niveaus als Eigenwerte und die Entwicklungskoeffizienten als Eigenvektoren der Hamiltonmatrix. Im Rahmen dieser Methode ist es momentan noch nicht möglich, Potentialkonstanten aus den beobachteten Daten abzuleiten.

In der vorliegenden Arbeit wird das Hauptgewicht auf einen Vergleich dieser beiden Methoden gelegt. Während aber die störungstheoretische Methode schon lange bekannt ist und häufig in der Analyse experimenteller Molekülspektren angewendet wird, kann die Variationsmethode wegen der dazu nötigen Computeranforderungen erst seit ganz kurzem benützt werden. Da außerdem der hier eingeschlagene Weg neu ist, ist es notwendig, zunächst eine geschlossene Darstellung der Theorie zu geben.

Ausgehend vom Gesamt-Hamiltonoperator eines Moleküls wird zuerst die Born-Oppenheimer-Näherung besprochen, innerhalb

derer man den Elektronen-Anteil des Hamiltonoperators von dem Anteil abspalten darf, welcher die Schwingungs-Rotationsbewegung der Kerne beschreibt. Anschließend wird kurz auf die verschiedenen ab initio-Methoden zur Lösung des Elektronenanteils der Schrödingergleichung eingegangen, auf deren Ergebnissen die vorliegende Arbeit teilweise aufbaut.
Da für das zweiatomige Molekül alle Beziehungen noch relativ einfach sind, man an ihm aber bereits viele der theoretischen Grundlagen studieren kann, wird dann zunächst der zweiatomige starre Rotator und der harmonische Oszillator vorgestellt, worauf anschließend die störungs- und variationstheoretischen Beziehungen zur Bestimmung der Schwingungs-Rotations-Spektren abgeleitet werden.
Erst im Anschluß daran werden mehratomige Moleküle behandelt.Zuerst muß die Transformation vom zunächst verwendeten raumfesten auf ein molekülfestes Koordinatensystem besprochen werden. Dabei werden die sogenannten Euler'schen Winkel definiert und die Ausdrücke für die Drehimpulsoperatoren abgeleitet. Dann wird der Schwingungs-Rotations-Hamiltonoperator eines mehratomigen nichtlinearen Moleküls vorgestellt. Zu seiner Lösung müssen die Wellenfunktionen des starren symmetrischen und asymmetrischen Rotators und die des mehratomigen harmonischen Oszillators bekannt sein.Zusammen mit der Vorstellung des Hamiltonoperators für lineare Moleküle wird dann das Problem der entarteten Koordinaten behandelt. Da die Hamiltonoperatoren in Normalkoordinaten formuliert sind, muß nun das Potential, das bisher in inneren (massenunabhängigen,d.h. isotopeninvarianten) Koordinaten angegeben war, auf die Normalkoordinaten transformiert werden. Damit sind dann alle Voraussetzungen bekannt, und es können nun die störungs- und variationstheoretischen Beziehungen für die Schwingungs-Rotations-Spektren linearer und nichtlinearer Moleküle abgeleitet werden.

In den anschließenden Kapiteln wird dann kurz der Ablauf der umfangreichen Computerprogramme geschildert, die für die Rechnungen der vorliegenden Arbeit nötig waren. Im nächsten Abschnitt werden dann die beiden Methoden der Rechnung verglichen, wobei auch auf die Vor- und Nachteile der möglichen Varianten dieser Methoden eingegangen wird.
Im letzten Kapitel schließlich werden Rechnungen beschrieben, die mit Hilfe der beiden Methoden durchgeführt wurden. Nach der Beschreibung der umfangreichen Testrechnungen (auch an zweiatomigen Molekülen), auf die besonderes Gewicht gelegt wurde, werden die störungs- und variationstheoretisch gewonnenen Ergebnisse für das Wassermolekül und für das HCN und die dazu isoelektronischen Molekel HNC, HCO^+, HOC^+ und HNN^+ vorgestellt. Dabei werden die beiden Methoden auch anhand dieser Resultate jeweils verglichen.

B) Theorie

In den folgenden Kapiteln sollen nun die theoretischen Grundlagen der dieser Arbeit zugrunde liegenden Computerprogramme ausführlich behandelt werden. Ausgehend vom Gesamt-Hamiltonoperator eines Moleküls sollen nach und nach die benötigten störungs- und variationstheoretischen Beziehungen abgeleitet oder zumindest plausibel gemacht werden.

1. Zur Born-Oppenheimer-Näherung

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator eines Moleküls lautet allgemein

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad , \qquad (1)$$

wobei e die Elektronen des Moleküls und K die Kerne bezeichnet.
Die Terme dieses Hamiltonoperators sind im einzelnen:

a) die kinetische Energie der Elektronen

$$\hat{T}_e = \sum_{\mu=1}^{n} \frac{\hat{p}_\mu^2}{2 m_\mu} = -\sum_{\mu=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2 m_\mu} \Delta_\mu \quad , \qquad (1a)$$

b) die kinetische Energie der Kerne

$$\hat{T}_K = \sum_{\lambda=1}^{N} \frac{\hat{p}_\lambda^2}{2 M_\lambda} = -\sum_{\lambda=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2 M_\lambda} \Delta_\lambda \quad , \qquad (1b)$$

c) die Wechselwirkungsenergie Elektronen/Elektronen

$$V_{ee} = \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{\nu=\mu+1}^{n} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad , \qquad (1c)$$

d) die Wechselwirkungsenergie Elektronen/Kerne

$$V_{eK} = -\sum_{\mu=1}^{n}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_i e^2}{r_{\mu i}} \quad , \qquad (1d)$$

e) die Wechselwirkungsenergie Kerne/Kerne

$$V_{KK} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad . \qquad (1e)$$

Dabei laufen die Indizes μ,ν über alle n Elektronen des Moleküls und die Indizes i,j über alle N Kerne; m_μ und M_i bezeichnen die Elektronen- bzw. Kernmassen, Z_i die Kernladungszahlen; $r_{\mu\nu}$, $r_{\mu i}$ und r_{ij} sind die momentanen Abstände der durch die Indizes gekennzeichneten Teilchen.
Die Schrödingergleichung des gesamten Moleküls

$$\hat{\mathcal{H}}\,\psi = E\cdot\psi \qquad (2)$$

ist nicht geschlossen lösbar. Man ist daher auf Näherungen angewiesen. Born und Oppenheimer / 1 / entwickelten den Hamiltonoperator nach Potenzen eines Parameters $\varkappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$, wobei m die Elektronenmasse des Moleküls und M eine mittlere Kernmasse ist. Im ungünstigsten Fall, dem H_2-Molekül, ist $\varkappa \approx 0.1$.
Die reine Elektronen-Energie des Moleküls ist von der Grössenordnung $\varkappa^0$, die Schwingungsenergie der Kerne ist von der Ordnung $\varkappa^2$, die Rotationsenergie des Moleküls ist von der Ordnung $\varkappa^4$.
Man setzt nun die Gesamtwellenfunktion als Produkt an,

$$\psi(X,\xi) = \varphi(X;\xi)\cdot\chi(X) \quad , \qquad (3)$$

wobei X die Kernkoordinaten und ξ die Elektronenkoordinaten bezeichnen soll. Die Wellenfunktionen φ sollen Lösungen der Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_e\,\varphi(X;\xi) = E_e(X)\cdot\varphi(X;\xi) \qquad (4)$$

sein, mit $\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{\mathcal{H}} - \hat{T}_K$.
Mit diesem Ansatz kann man die ursprüngliche Schrödingergleichung separieren:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}\,\varphi(X;\xi)\,\chi(X) &= (\hat{\mathcal{H}} - \hat{T}_K)\,\varphi(X;\xi)\chi(X) + \hat{T}_K\,\varphi(X;\xi)\,\chi(X) \\ &= E_e(X)\,\varphi(X;\xi)\chi(X) + \hat{T}_K\,\varphi(X;\xi)\chi(X) \quad .\end{aligned} \tag{5}$$

Weiter ist

$$\begin{aligned}\hat{T}_K\,\varphi(X;\xi)\chi(X) &= \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i}\left[\hat{\vec{p}}_i^{\,2}\,\varphi(X;\xi)\,\chi(X)\right] \\ &= \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i}\Big[\varphi(X;\xi)\,\hat{\vec{p}}_i^{\,2}\chi(X) + \chi(X)\cdot\hat{\vec{p}}_i^{\,2}\varphi(X;\xi) \\ &\qquad + 2\cdot\left(\hat{\vec{p}}_i\,\varphi(X;\xi)\right)\cdot\left(\hat{\vec{p}}_i\,\chi(X)\right)\Big] \quad .\end{aligned} \tag{6}$$

Wenn man nun die Schrödingergleichung mit $\varphi^*(X;\xi)$ multipliziert und über ξ integriert, so erhält man unter Berücksichtigung der Orthonormierungsrelation

$$\int \varphi_s^*(X;\xi)\,\varphi_t(X;\xi)\,d\xi = \delta_{st} \tag{7}$$

die Beziehung

$$\begin{aligned}\Big\{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i}\cdot\Big[\hat{\vec{p}}_i^{\,2} &+ \int\varphi_s^*(X;\xi)\,\hat{\vec{p}}_i^{\,2}\,\varphi_s(X;\xi)\,d\xi \\ &+ 2\cdot\int\varphi_s^*(X;\xi)\,\hat{\vec{p}}_i\,\varphi_s(X;\xi)\,d\xi\cdot\hat{\vec{p}}_i\Big] + E_{e,s}(X)\Big\}\,\chi_s(X) \\ &= E_s\cdot\chi_s(X) \quad .\end{aligned} \tag{8}$$

Da man die Wellenfunktion φ immer reell wählen kann, verschwindet der dritte Term identisch:

$$\int\varphi_s^*(X;\xi)\,\hat{\vec{p}}_i\,\varphi_s(X;\xi)\,d\xi \equiv 0 \quad . \tag{9}$$

Dagegen ist der zweite Term immer echt positiv :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i}\cdot\int\varphi_s^*(X;\xi)\,\hat{\vec{p}}_i^{\,2}\,\varphi_s(X;\xi)\,d\xi = E'_{e,s}(X) > 0 \quad . \tag{10}$$

Er beschreibt die Änderung der Elektronenenergie durch die gemittelte Bewegung der Kerne (1.Glied der Störungsrechnung). Da diese Korrektur jedoch klein ist, $E'_{e,s} : E_{e,s} \approx 1 : 7000$, kann man sie in erster Näherung vernachlässigen.
In dieser Näherung, der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung, lautet die Schrödingergleichung der Kernbewegung in einem raumfesten Koordinatensystem

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i} \hat{\vec{P}}_i^2 + V_{e,s}(X) \right\} \chi_s(X) = E_{K,s} \cdot \chi_s(X) , \qquad (11)$$

wobei das Potential für die Kernbewegung $V_{e,s} = E_{e,s}$ nicht von den Kernmassen abhängt. Den Term $E'_{e,s}$, der von den Kernmassen abhängt, bezeichnet man als adiabatische Korrektur / 2 /. Das Potential der Kernbewegung ist dann $V_{e,s} = E_{e,s} + E'_{e,s}$. Man nennt es auch das "bestmögliche Molekülpotential", obwohl die Korrekturen aus höheren Ordnungen der Störungsrechnung (diabatische Näherung usw.) noch unberücksichtigt sind.
Wie in nahezu allen bisherigen Untersuchungen der Schwingungs-Rotations-Struktur von Molekülen wird auch in der vorliegenden Arbeit die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet. Einige Rechnungen für zweiatomige Moleküle mit weitergehenden Näherungen / 3 - 8 / bestätigen jedoch, daß die Born-Oppenheimer-Näherung in der Schwingungs-Rotations-Spektroskopie gewöhnlich ausgezeichnet erfüllt ist.

2. Lösung des Elektronen-Anteils der Schrödingergleichung

In der Born-Oppenheimer-Näherung kann man den Elektronenanteil des Hamiltonoperators eines Moleküls vom Anteil der reinen Kernbewegung separieren. Er lautet

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\sum_{\mu=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_\mu} \Delta_\mu + \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{\nu=\mu+1}^{n} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{i=1}^{N} \frac{Z_i e^2}{r_{\mu i}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad , \qquad (12)$$

mit

$$\Delta_\mu = \frac{\partial^2}{\partial \xi_\mu^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_\mu^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_\mu^2} \quad .$$

Die Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi(X; \xi) = E_e(X) \cdot \Psi(X; \xi) \quad , \qquad (13)$$

in welcher die Kernkoordinaten X nur noch als Parameter auftauchen, ist nur für Einelektronen-Systeme (z.B. H_2^+) streng lösbar. In allen anderen Fällen muß man auf Näherungen zurückgreifen.

In der Quantenchemie sind zwei Verfahren entwickelt worden, welche allgemein verwendet werden können: die sogenannte "valence bond" (VB)-Methode und die Molekül-Orbital (MO)-Methode (siehe z.B. / 9,10 /).

Die ab initio-Daten der vorliegenden Arbeit beruhen auf der MO-Methode. Diese geht davon aus, daß den einzelnen Elektronen bestimmte Molekül-Orbitale ψ zugeordnet werden, die sich über den Bereich des gesamten Moleküls erstrecken können. Da die Elektronen Fermionen sind, muß die Wellenfunktion Φ_k jeder Elektronen-Konfiguration k antisymmetrisch sein gegenüber einer Vertauschung der Elektronen (Pauli-Prinzip).

Das erreicht man zum Beispiel durch den Ansatz mit der sogenannten Slater-Determinante / 11,12 /

$$\Phi_k\left(\vec{\xi}_{\nu=1,n}, \sigma_{\nu=1,n}\right) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1^{(k)}\left(\vec{\xi}_1, \sigma_1\right) & \cdots & \psi_n^{(k)}\left(\vec{\xi}_1, \sigma_1\right) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1^{(k)}\left(\vec{\xi}_n, \sigma_n\right) & \cdots & \psi_n^{(k)}\left(\vec{\xi}_n, \sigma_n\right) \end{vmatrix} . \qquad (14)$$

Die Molekül-Spin-Orbitale $\psi_\mu^{(k)}\left(\vec{\xi}_\nu, \sigma_\nu\right)$ beschreiben das ν-te Elektron mit den Ortskoordinaten $\vec{\xi}_{\nu,1} = \xi_\nu$, $\vec{\xi}_{\nu,2} = \eta_\nu$, $\vec{\xi}_{\nu,3} = \zeta_\nu$ und der Spin-Koordinate σ_ν, welches sich im μ-ten Molekül-Orbital befindet.
Da im nichtrelativistischen Hamiltonoperator (12) der Spin nicht vorkommt, kann man für die weitere Rechnung den Spin-Anteil der Molekül-Orbitale abspalten und schreiben

$$\psi_\mu\left(\vec{\xi}_\nu, \sigma_\nu\right) = \varphi_\mu\left(\vec{\xi}_\nu\right) \cdot \sigma_\mu(\sigma_\nu) . \qquad (15)$$

2.1. Hartree-Fock-Näherung
(SCF-Methode = "self consistent field")

Im Rahmen der MO-Methode versucht man nun, die einzelnen Molekül-Orbitale φ_μ mit Hilfe einer Energievariation (siehe Anhang II) zu optimieren. Dabei beschränkt man sich zunächst in der sogenannten Hartree-Fock- oder SCF-Näherung / 13,14 / darauf, die Gesamt-Wellenfunktion Ψ durch eine einzige Slater-Determinante (14) zu beschreiben. Da es jedoch nicht möglich ist, die φ_μ direkt zu bestimmen, ist man wiederum auf eine Näherung angewiesen. Man geht dabei von

der Erfahrung aus, daß die inneren Elektronen eines Atoms bei der chemischen Bindung keine wesentliche Rolle spielen. Man kann für sie daher in guter Näherung die Eigenfunktionen des freien Atoms (s-,p-,d-Orbitale usw.) ansetzen. Entsprechend nimmt man an, daß sich die Orbitale der Valenzelektronen näherungsweise als Linearkombinationen von Atomorbitalen darstellen lassen (LCAO-Methode / 15-18 /), und man schreibt deshalb

$$\varphi_\mu = \sum_{r=1}^{m} c_{r\mu} \cdot \chi_r \quad . \qquad (16)$$

Wenn die Funktionsbasis $\{\chi_r\}$ vollständig ist, dann lassen sich die Orbitale φ_μ auf diese Weise beliebig genau darstellen. In der Praxis muß man jedoch die Entwicklung (16) bereits nach wenigen Gliedern abbrechen. Da außerdem nur die Entwicklungskoeffizienten $c_{r\mu}$ in der Rechnung variiert werden und nicht etwaige nichtlineare Parameter der χ_r, hängt die Güte der Näherung stark von der Auswahl der Basisfunktionen ab. In der Praxis haben sich als Basisfunktionen die sogenannten Slater-Orbitale / 12 / und die Gauß-Orbitale / 19,20 / bewährt.
Entsprechend der Variationsmethode erhält man nun für Φ_k das Säkulargleichungssystem

$$\sum_{r=1}^{m} \left(H_{rq} - \tilde{E}_e^{(k)} \cdot S_{rq} \right) \cdot c_{r\mu}^{(k)} = 0 \qquad (17)$$

mit

$$H_{rq} = \langle \chi_r | \hat{\mathcal{H}}_e | \chi_q \rangle \quad \text{und} \quad S_{rq} = \langle \chi_r | \chi_q \rangle \; .$$

Wenn man daraus die Entwicklungskoeffizienten $c_{r\mu}^{(k)}$ bestimmt, so kennt man die genäherten Molekül-Orbitale $\varphi_\mu^{(k)}$. Man kann zeigen, daß für den Elektronen-Grundzustand (k=1) eines Moleküls der genäherte Energie-Eigenwert $\tilde{E}_e$ immer

größer ist als der wahre Wert E_e. Innerhalb der SCF-Näherung definiert man nun den Energiewert, den man mit einem vollständigen LCAO-Ansatz für φ_μ erhalten würde, als "Hartree-Fock-Limit" E_{HF}. Das Ziel jeder SCF-Rechnung ist es, dieser Grenze möglichst nahe zu kommen.

2.2. Konfigurations - Wechselwirkung
(CI-Methode = "configuration interaction")

Die SCF-Rechnung liefert auch am "Hartree-Fock-Limit" nur einen Teil der wahren Elektronen-Energie des Moleküls. Das kommt daher, daß in der SCF-Näherung die Bewegung jeweils eines Elektrons nur in dem gemittelten Feld der übrigen Elektronen und aller Kerne betrachtet wird, d.h. daß alle Wechselwirkungen der Elektronen untereinander mit Ausnahme des Pauli-Prinzips unberücksichtigt bleiben. Den Energiebetrag, der in dieser Näherung vernachlässigt wird, bezeichnet man als Korrelationsenergie E_{Korr}. Sie macht gewöhnlich nur einen sehr kleinen Teil (etwa 1%) der exakten nichtrelativistischen Energie eines Elektronensystems aus ($E_e = E_{HF} + E_{Korr}$). Da aber die Energieänderungen bei chemischen und physikalischen Prozessen häufig von der gleichen Größenordnung sind und da die Änderung der Korrelationsenergie nicht immer parallel zu derjenigen der Hartree-Fock-Energie verläuft, ist in vielen Fällen die Berücksichtigung des Korrelationsanteils der Energie wesentlich.
Dies geschieht im Rahmen der MO-Methode dadurch, daß man nacheinander jeweils ein oder mehrere Elektronen aus den im Grundzustand besetzten Molekül-Orbitalen in die virtuellen Orbitale anregt, welche man in der SCF-Rechnung er-

halten hat. Die neuen Elektronenkonfigurationen, die auf diese Weise gebildet werden, kombiniert man dann mit der Konfiguration des Grundzustands und schreibt für die CI-Wellenfunktionen

$$\Psi_k(\vec{\xi}_{\nu=1,n}, \sigma_{\nu=1,n}) = \sum_{\ell=1}^{M} c_{k\ell}\, \Phi_\ell(\vec{\xi}_\nu, \sigma_\nu) \quad . \qquad (18)$$

Mit Hilfe der Variationsmethode erhält man wieder ein System von Säkulargleichungen

$$\sum_{\ell=1}^{M} (H_{i\ell} - E_e^{(k)} \cdot S_{i\ell}) \cdot c_{k\ell} = 0 \quad . \qquad (19)$$

Im Fall eines vollständigen Basissatzes $\{\chi_\mu\}$ und einer unendlichen CI-Entwicklung ($\ell = 1,\ldots,\infty$) ist $E_e^{(k)}$ die exakte nichtrelativistische Energie des Systems. In der Praxis ist man jedoch auf drastische Beschränkungen angewiesen: Abgesehen von der Limitierung der Basissätze $\{\chi_\mu\}$ muß man auch die Entwicklung der CI-Wellenfunktionen auf die wesentlichsten Beiträge reduzieren. Die Güte einer CI-Rechnung hängt demnach außer von der Qualität und der Größe des verwendeten Basissatzes $\{\chi_\mu\}$ auch entscheidend von der Auswahl der zu berücksichtigenden Konfigurationen Φ_ℓ ab.

3. Das zweiatomige Molekül

In der Born-Oppenheimer-Näherung lautet die Schrödingergleichung der Kernbewegung für ein raumfestes Koordinatensystem (11)

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i} \hat{\vec{p}}_i^{\,2} + V(X) \right\} \psi(X) = E \cdot \psi(X) \; ; \qquad (20)$$

wobei N die Zahl der Kerne des Moleküls ist und das Potential V des betreffenden Elektronenzustands nicht von den Kernmassen M_i abhängt.
Da die Gleichungen für das zweiatomige Molekül besonders einfach sind, sollen nun zunächst die grundlegenden Beziehungen für diesen Spezialfall abgeleitet werden.

3.1. Der starre zweiatomige Rotator

Da in dieser Arbeit die Translationen des gesamten Moleküls nicht untersucht werden, muß zunächst der Hamiltonoperator in ein molekülfestes Koordinatensystem transformiert werden. Die klassische Bedingung für das Verschwinden aller Translationen des Schwerpunktes eines Systems lautet

$$\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i = 0 \; , \qquad (21)$$

d.h. für N=2 : $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$.
Wegen des Korrespondenzprinzips gilt in der Quantentheorie analog $\hat{\vec{p}}_1 = -\hat{\vec{p}}_2$. Damit erhält man

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\vec{p}}_1^{\,2}}{2M_1} + \frac{\hat{\vec{p}}_2^{\,2}}{2M_2} + V \, . \qquad (22)$$

Wenn man nun noch die reduzierte Masse M einführt,

$$M = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad , \qquad (23)$$

und das Quadrat des Impulses $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ mit Hilfe des Laplace-Operators Δ ausdrückt, $\hat{\vec{p}}^2 = -\hbar^2 \Delta$, so kann man schreiben

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + V \qquad (24)$$

Wenn keine Richtung des Raumes ausgezeichnet ist, etwa durch elektromagnetische Felder, so hängt das Potential V nur vom Abstand der beiden Atomkerne ab und es ist am günstigsten, Kugelkoordinaten zu verwenden. Der Laplace-Operator lautet in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} . \qquad (25)$$

Definiert man noch den Operator des Gesamt-Drehimpulses als

$$\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 = \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad , \qquad (26)$$

so lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 \right\} + V(r) . \qquad (27)$$

Betrachtet man nur die Rotationen des Moleküls bei festgehaltenem Gleichgewichtsabstand r_e, so hängen die Rotationswellenfunktionen nicht vom Kernabstand ab, d.h. man kann die Differentiationen nach r weglassen. Wenn man noch den Nullpunkt der Energie so legt, daß $V(r_e)=0$ ist, so bleibt für den Hamiltonoperator des starren Rotators nur noch

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2 M r_e^2} \cdot \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 \quad . \qquad (28)$$

Kürzt man die sogenannte Rotationskonstante mit B_e ab,

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2 M r_e^2} \quad , \tag{29}$$

so lautet die Schrödingergleichung

$$\hat{\vec{J}}^2 \chi(\vartheta,\varphi) = -\frac{E}{B_e} \cdot \chi(\vartheta,\varphi) \; . \tag{30}$$

Diese Gleichung ähnelt der Differentialgleichung für die Kugelflächenfunktionen

$$\hat{\vec{J}}^2 Y_{J,m}(\vartheta,\varphi) = -J(J+1) \cdot Y_{J,m}(\vartheta,\varphi) \tag{31}$$

mit $J = 0,1,2,3,\ldots$.

Es ist daher

$$E = B_e J(J+1) \tag{32a}$$

und

$$\chi(\vartheta,\varphi) = Y_{J,m}(\vartheta,\varphi) \tag{32b}$$

mit $J = 0,1,2,3,\ldots$
und $m = 0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm J$.

Dabei ist

$$Y_{J,m}(\vartheta,\varphi) = \left(\frac{(J+\frac{1}{2})}{2\pi} \cdot \frac{(J-m)!}{(J+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{im\varphi} \cdot P_J^m(\cos\vartheta), \tag{32c}$$

wobei $P_J^m(\cos\vartheta)$ die zugeordneten Legendre'schen Funktionen sind (siehe z.B. / 22,23 /).

3.2. Der zweiatomige harmonische Oszillator/starre Rotator

Die Schrödingergleichung des zweiatomigen Moleküls

$$\hat{\mathcal{H}} \psi(r,\vartheta,\varphi) = E \cdot \psi(r,\vartheta,\varphi) \tag{33}$$

mit

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\cdot\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2\right\} + V(r) \qquad (34)$$

kann man mit Hilfe des Produktansatzes

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = g(r)\cdot\chi(\vartheta,\varphi) \qquad (35)$$

in einen Winkelanteil und einen Radialanteil aufspalten:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2\,\chi(\vartheta,\varphi) = -E_L\,\chi(\vartheta,\varphi)\,, \qquad (36a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}g(r) - \frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}g(r) + \left(V(r)-E\right)\cdot g(r) = \frac{E_L}{r^2}\cdot g(r) \qquad (36b)$$

Die Gleichung des starren Rotators (36a) wurde bereits im vorigen Abschnitt gelöst. Es ergibt sich also

$$E_L = -\frac{\hbar^2}{2M}\cdot J\cdot(J+1)\,. \qquad (37)$$

Der Winkelanteil ist somit unabhängig von der Masse und vom Potential und kann daher immer abgetrennt werden. Den Radialanteil (36b) kann man mit Hilfe des Ansatzes

$$g(r) = \frac{1}{r}\cdot R(r) \qquad (38)$$

und der Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial r}g(r) = -\frac{1}{r^2}\cdot R(r) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}R(r)\,, \qquad (39a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}g(r) = \frac{2}{r^3}\cdot R(r) - \frac{2}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}R(r) + \frac{1}{r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r) \qquad (39b)$$

vereinfachen zu

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)+V(r)\cdot R(r)=\left(E-\frac{\hbar^2}{2Mr^2}\cdot J(J+1)\right)\cdot R(r)\ . \qquad (40)$$

Da man diese Gleichung nicht mehr in Strenge lösen kann, entwickelt man V(r) und $\frac{1}{r^2}$ nach Potenzen von $\varrho = r - r_e$, und erhält

$$V(r)=V(r_e)+\frac{1}{2}f_2\varrho^2+\frac{1}{6}f_3\varrho^3+\dots \qquad (41)$$

und

$$\frac{1}{r^2}=\frac{1}{r_e^2}\cdot\left(1-2\frac{\varrho}{r_e}+3\frac{\varrho^2}{r_e^2}-\dots\right)\ . \qquad (42)$$

Die Energieskala wurde bereits so gewählt, daß $V(r_e)=0$ ist. Der lineare Term in (41) verschwindet, da das Potential an der Stelle r_e ein Minimum haben soll, d.h. $\left.\frac{\partial V(r)}{\partial r}\right|_{r=r_e}=0$. Wenn man nun von beiden Entwicklungen jeweils den ersten nichtverschwindenden Term mitnimmt, so erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varrho^2}R(\varrho)+\frac{1}{2}f_2\varrho^2R(\varrho)=\tilde{E}\cdot R(\varrho) \qquad (43)$$

$$\text{mit}\quad \tilde{E}=E-B_e J(J+1).$$

Die Gleichung des harmonischen Oszillators lautet andererseits / 24,25 /

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x)+\frac{1}{2}M\omega^2x^2\psi(x)=E_{HO}\cdot\psi(x)\ . \qquad (44)$$

Daher folgt für den Energie-Eigenwert

$$E_{HO}=\hbar\omega\left(v+\frac{1}{2}\right)+B_e J(J+1) \qquad (45)$$

$$\text{mit}\quad \omega=\sqrt{\frac{f_2}{M}}\ .$$

Die Wellenfunktionen für den harmonischen Oszillator lauten

$$R_v(\varrho) = \left(\frac{1}{2^v \cdot v!} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\lambda\varrho^2} \cdot H_v(\sqrt{\lambda}\varrho) \qquad (46)$$

mit $\lambda = \frac{M\omega}{\hbar}$.

Dabei sind die $H_v(\sqrt{\lambda}\varrho)$ die Hermite'schen Funktionen. Somit erhält man für die gesamte Wellenfunktion eines zweiatomigen harmonischen Oszillators/starren Rotators den Ausdruck

$$\psi_{v,J,m}(r,\vartheta,\varphi) = N_{v,J,m} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{1}{2}\lambda\varrho^2} \cdot e^{im\varphi} \cdot H_v(\sqrt{\lambda}\varrho) \cdot P_J^m(\cos\vartheta) \qquad (47)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$N_{v,J,m} = \left(\frac{1}{2^v \cdot v!} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \frac{(J+\frac{1}{2})}{2\pi} \cdot \frac{(J-m)!}{(J+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

3.3. Das Schwingungs - Rotations - Spektrum eines zweiatomigen Moleküls (Störungsrechnung)

Als "ungestörten" Hamiltonoperator des zweiatomigen Moleküls setzt man am besten den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators/starren Rotators an. Verwendet man die Entwicklungen (41,42) für V und $\frac{1}{r^2}$, so bleibt für den "Störoperator" $\hat{W}$ der Ausdruck

$$\hat{W} = \left(\frac{1}{6} f_3 \varrho^3 + \frac{1}{24} f_4 \varrho^4 + \dots \right) + B_e J(J+1) \left(-\frac{2\varrho}{r_e} + \dots \right) . \qquad (48)$$

Mit Hilfe der störungstheoretischen Formeln (siehe Anhang I) erhält man Korrekturglieder zur Energie, die bis zur zweiten Ordnung der Störungsrechnung noch verhältnismäßig einfach abzuleiten sind. Die Korrekturen zu den Wellenfunktionen sind jedoch bereits in dieser Näherung sehr kompliziert.

In der Schwingungs-Rotations-Spektroskopie wird die Energie eines Moleküls gewöhnlich nach Potenzen der Quantenzahlen entwickelt. Es ist

$$\begin{aligned} E_{v,J} = \; & \hbar\omega\left(v+\tfrac{1}{2}\right) + B_v J(J+1) \\ & - x\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 - D_v J^2(J+1)^2 \\ & + y\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^3 + H_v J^3(J+1)^3 + \ldots . \end{aligned} \qquad (49)$$

mit

$$B_v = B_e - \alpha\left(v+\tfrac{1}{2}\right) + \gamma\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 + \ldots ,$$

$$D_v = D_e - \beta\left(v+\tfrac{1}{2}\right) + \ldots ,$$

$$H_v = H_e + \ldots .$$

Dividiert man die Glieder der Entwicklung (49) durch hc und vergleicht sie mit den störungstheoretisch gewonnenen Ausdrücken für die Energie, so ergeben sich in zweiter Ordnung der Störungsrechnung folgende Formeln für die Koeffizienten (siehe z.B. / 26 /)

$$\omega = \frac{f_2}{hc\eta} = g_2 \qquad (50a)$$

$$-x = \frac{f_4}{16hc\eta^2} - \frac{5f_3^2}{48h^2c^2\eta^3\omega} = \frac{g_4}{16} - \frac{5g_3^2}{48\omega} \qquad (50b)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c M r_e^2} \qquad (50c)$$

$$-\alpha = \frac{2B_e}{\omega}\left(3 + \frac{f_3}{hc\left[2\eta^3 B_e \omega\right]^{\frac{1}{2}}}\right) = \frac{2B_e^2}{\omega}\left(3 + \frac{g_3}{\left[2B_e\omega\right]^{\frac{1}{2}}}\right) \qquad (50d)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega^2} \qquad (50e)$$

mit $\eta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{f_2 M}$.

Dabei sind alle Konstanten in cm^{-1} angegeben. Die f_i sind die Kraftkonstanten in inneren Koordinaten in aJ- (atto-Joule = 10^{-18} Joule) Einheiten; die Potentialkonstanten φ_i einer zu (41) analogen Entwicklung nach der sogenannten dimensionslosen Normalkoordinate q folgen daraus als

$$\varphi_i = \frac{f_i}{h c \eta^{\frac{i}{2}}} \quad . \qquad (51)$$

3.4. Das Schwingungs - Rotations - Spektrum eines zweiatomigen Moleküls (Variationsrechnung)

Ähnlich wie in der Störungsrechnung spaltet man günstig auch in der Variationsrechnung den Hamiltonoperator auf in einen Anteil $\hat{\mathcal{H}}_0$, der den harmonischen Oszillator/starren Rotator beschreibt, und in einen "Störanteil", in dem die höheren Entwicklungsglieder des Potentials und von $\frac{1}{r^2}$ enthalten sind. Wenn man alle Glieder mit gleichen Potenzen von ϱ zusammenfaßt, so kann man den Radialanteil des Hamiltonoperators schreiben als

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \sum_{i=1}^{\infty} A_i \cdot \varrho^i \quad , \qquad (52)$$

mit

$$A_1 = -\frac{2}{r_e} B_e J(J+1) \quad ,$$

$$A_2 = \frac{3}{r_e^2} B_e J(J+1) \quad ,$$

$$A_3 = -\frac{4}{r_e^3} B_e J(J+1) + \frac{1}{6} f_3 \quad ,$$

$$A_4 = \frac{5}{r_e^4} B_e J(J+1) + \frac{1}{24} f_4 \quad ,$$

$$\vdots$$

$$A_n = (-1)^n \frac{n+1}{r_e^n} B_e J(J+1) + \frac{1}{n!} f_n \, .$$

Entsprechend der Variationsmethode (Anhang II) setzt man die Wellenfunktionen des Moleküls an als

$$\psi_k(r,\vartheta,\varphi) = \sum_{s=1}^{M} \alpha_{ks} \cdot \varphi_s(r,\vartheta,\varphi) \quad , \qquad (53)$$

wobei man hier als Basisfunktionen am einfachsten die zu $\hat{\mathcal{H}}_0$ gehörenden Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators/ starren Rotators wählt. Da diese Funktionen orthonormiert sind, gilt $\langle \varphi_r | \varphi_s \rangle = \delta_{rs}$.
Die für die Säkularmatrix benötigten Integrale

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{\mathcal{H}} | \varphi_s \rangle \qquad (54)$$

kann man als Summe schreiben:

$$S_{rs} = \sum_{i=0}^{n} S_{rs}^{(i)} = \langle \varphi_r | \hat{\mathcal{H}}_0 | \varphi_s \rangle + \sum_{i=1}^{n} A_i \cdot \langle \varphi_r | \varrho^i | \varphi_s \rangle . \qquad (55)$$

Die Integration über $\hat{\mathcal{H}}_0$ ergibt

$$S_{rs}^{(0)} = \left\{ \hbar\omega(v_s + \tfrac{1}{2}) + B_e J_s(J_s+1) \right\} \delta_{v_r,v_s} \delta_{J_r,J_s} \delta_{m_r,m_s} . \qquad (56)$$

Bei den übrigen Gliedern kann die Winkelintegration sofort ausgeführt werden. Wenn man noch die Transformation $x = \sqrt{\lambda}\,\varrho$ durchführt, so erhält man

$$\langle \varphi_r | \varrho^i | \varphi_s \rangle = \lambda^{-\frac{i}{2}} \cdot \langle R_{v_r}(x) | \frac{x^i}{\sqrt{\lambda}^i} | R_{v_s}(x) \rangle \, \delta_{J_r,J_s} \delta_{m_r,m_s} . \qquad (57)$$

Die orthonormierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lauten

$$R_v(x) = \left(\frac{1}{2^v \cdot v!} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2} \cdot H_v(x) \qquad (58)$$

$$\text{mit} \quad \lambda = \frac{M\omega}{\hbar} .$$

Mit der Abkürzung $f_v(x) = \lambda^{-\frac{1}{4}} \cdot R_v(x)$ für die normierten Hermite'schen Funktionen bleiben nur noch die Integrale

$$\langle f_{v_r}(x) \mid x^{\frac{1}{2}} \mid f_{v_s}(x) \rangle$$

zu bestimmen. Sie können aus Tabellen (siehe Anhang III) entnommen werden. Das Säkulargleichungssystem

$$\sum_{s=1}^{M} \alpha_{ks} \cdot \left(S_{rs} - E_k \cdot \delta_{rs} \right) = \sigma \qquad (59)$$

kann nunmehr durch Diagonalisierung von S_{rs} numerisch gelöst werden.

4. Das mehratomige Molekül

In der Born-Oppenheimer-Näherung lautet die Schrödingergleichung der Kernbewegung für ein raumfestes Koordinatensystem

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2M_i} \hat{\vec{P}}_i^{\,2} + V(X) \right\} \psi(X) = E \cdot \psi(X) \quad , \qquad (60)$$

wobei N die Zahl der Kerne des Moleküls ist und das Potential V des betreffenden Elektronenzustands nicht von den Kernmassen M_i abhängt.
Da im Rahmen dieser Arbeit Translationen des gesamten Moleküls nicht betrachtet werden, wird zunächst die Bewegung des Schwerpunktes abgespalten. Diese Transformation auf das (raumfeste) Schwerpunktsystem erfolgt mit Hilfe der sogenannten ersten Eckart-Bedingung / 27 /

$$\sum_{i=1}^{N} \vec{P}_i = 0 \, . \qquad (61)$$

Um nun ähnlich wie beim zweiatomigen Molekül die Rotationen des Gesamtmoleküls von den Schwingungen der Kerne um ihre Gleichgewichtslage abtrennen zu können, muß man eine Transformation auf ein molekülfestes Koordinatensystem so durchführen, daß gilt

$$\sum_{i=1}^{N} M_i \cdot (\vec{r}_i^{\,(e)} \times \dot{\vec{r}}_i) = 0 \, . \qquad (62)$$

Diese zweite Eckart-Bedingung besagt, daß das gesamte Drehmoment des Moleküls in der Gleichgewichtslage verschwindet. Durch diese beiden Bedingungen wird die Anzahl der inneren (Schwingungs-) Freiheitsgrade des Moleküls auf $n = 3N - 6$ reduziert, bzw. auf $n = 3N - 5$ für lineare Moleküle.
Es ist nun noch notwendig, den Drehimpulsoperator auf das molekülfeste Koordinatensystem zu transformieren.

4.1. Transformation von raumfesten Koordinaten auf molekülfeste Koordinaten; Euler'sche Winkel; Drehimpulsoperator

Ein Punkt im raumfesten Koordinatensystem S habe die Koordinaten $\vec{R} = (X,Y,Z)$; die Einheitsvektoren der Koordinatenachsen seien $\vec{f}_X$, $\vec{f}_Y$, $\vec{f}_Z$.
Ein Punkt im molekülfesten System s habe die Koordinaten $\vec{r} = (x,y,z)$; die Einheitsvektoren der Achsen seien $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$.
Das raumfeste System S wird in das molekülfeste System s übergeführt, indem man folgende Drehungen ausführt:
1. eine Drehung um die Achse Z um den Winkel ψ; dabei geht X über in X' und Y in Y', Z'=Z;
2. eine Drehung um die Achse X' um den Winkel ϑ; dabei geht Z'=Z über in Z'' und Y' in Y'', X''=X';
3. eine Drehung um die Achse Z'' um den Winkel φ; dabei geht X'' über in x und Y'' in y, z=Z''.

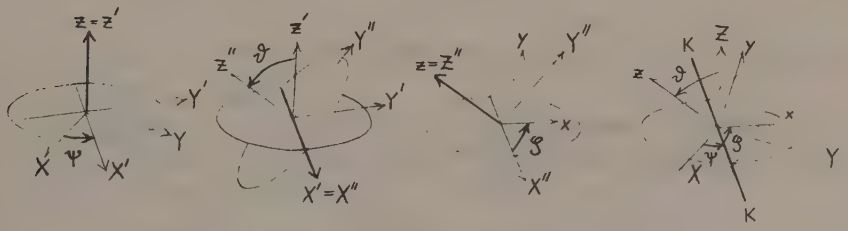


Abbildung 1 : Euler'sche Winkel (nach / 28 /)

Diese Drehungen werden mathematisch beschrieben durch die Transformationsbeziehung

$$\vec{r} = Q \cdot \vec{R} \qquad (63)$$

$$\text{mit} \quad Q = Q_\varphi Q_\vartheta Q_\psi \ .$$

Mit den in der Mathematik / 28 / und in älteren physikalischen Arbeiten / 29 / üblichen Definitionen der sogenannten Euler'schen Winkel ψ, ϑ, φ erhält man für die Drehmatrizen

$$Q_\psi = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad Q_\vartheta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix}, \quad Q_\varphi = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (64a)$$

In neueren Arbeiten über Molekülphysik / 30,31 / werden die Drehrichtungen und Winkel anders gewählt, so daß gilt

$$\psi \to 270^\circ - \psi \ , \quad \vartheta \to \vartheta \ , \quad \varphi \to 90^\circ - \varphi \ .$$

Mit diesen Definitionen lauten die Drehmatrizen

$$Q_\psi = \begin{pmatrix} -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ -\cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad Q_\vartheta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ 0 & -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix}, \quad Q_\varphi = \begin{pmatrix} \sin\varphi & -\cos\varphi & 0 \\ \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad (64b)$$

und damit folgt für die Transformationsmatrix Q

$$Q = \begin{pmatrix} -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi\cos\vartheta & \sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi\cos\vartheta & -\cos\varphi\sin\vartheta \\ -\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi\cos\vartheta & \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi\cos\vartheta & \sin\varphi\sin\vartheta \\ \cos\psi\sin\vartheta & \sin\psi\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{pmatrix}. \qquad (65)$$

Die umgekehrte Transformation, vom System s auf das System S, erfolgt mit der transponierten Matrix

$$\vec{R} = Q^{T} \cdot \vec{r} \quad , \qquad (66)$$

da $Q_{\alpha}^{-1} = Q_{-\alpha} = Q_{\alpha}^{T}$ ist wegen $\sin(-\alpha) = -\sin\alpha$ und $\cos(-\alpha) = \cos\alpha$.
Der Impulsoperator der Quantenmechanik ist definiert als

$$\hat{\vec{P}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad . \qquad (67)$$

Der Gradient hat im raumfesten Koordinatensystem die Form

$$\vec{\nabla}_S = \vec{f}_X \frac{\partial}{\partial X} + \vec{f}_Y \frac{\partial}{\partial Y} + \vec{f}_Z \frac{\partial}{\partial Z} \quad ; \qquad (68a)$$

im molekülfesten System hat er die Form

$$\vec{\nabla}_s = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad ; \qquad (68b)$$

und der für den Drehimpulsoperator benötigte Gradient lautet in Euler'schen Winkeln

$$\vec{\nabla}_E = \vec{g}_\psi \frac{\partial}{\partial \psi} + \vec{g}_\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \vec{g}_\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad , \qquad (68c)$$

wobei $\vec{g}_\psi$, $\vec{g}_\vartheta$, $\vec{g}_\varphi$ die Einheitsvektoren der Rotationsachsen sind.
Die Aufgabe ist nun, $\vec{\nabla}_E$ in raumfesten bzw. molekülfesten Koordinaten auszudrücken, d.h. die Transformationsbeziehungen

$$\vec{f}_\alpha = G_{E,S} \cdot \vec{g}_\beta \qquad \text{bzw.} \qquad \vec{e}_\alpha = g_{E,s} \cdot \vec{g}_\beta \qquad (69)$$

zu finden / 29 /.
Entsprechend der Definition der Euler'schen Winkel ψ, ϑ, φ (Abbildung 1) gilt

$$\begin{aligned}\vec{q}_\psi &= \vec{f}_Z \\ \vec{q}_\vartheta &= \frac{1}{\sin\vartheta}\cdot(\vec{f}_Z \times \vec{e}_z) \\ \vec{q}_\varphi &= \vec{e}_z\end{aligned} \qquad \begin{aligned}&(Z=Z'\text{ - Achse}),\\ &(X'=X''\text{-Achse}),\\ &(Z''=z\text{ -Achse}).\end{aligned} \qquad (70)$$

Wenn man darin $\vec{f}_Z$ durch $\vec{e}$ ausdrückt, so erhält man

$$\begin{aligned}\vec{q}_\psi &= Q_{13}\vec{e}_x + Q_{23}\vec{e}_y + Q_{33}\vec{e}_z \\ &= -\cos\varphi\sin\vartheta\,\vec{e}_x + \sin\varphi\sin\vartheta\,\vec{e}_y + \cos\vartheta\,\vec{e}_z \quad ,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{q}_\vartheta &= \frac{1}{\sin\vartheta}\cdot(Q_{13}\cdot\vec{e}_x\times\vec{e}_z + Q_{23}\cdot\vec{e}_y\times\vec{e}_z + Q_{33}\cdot\vec{e}_z\times\vec{e}_z) \\ &= \cos\varphi\,\vec{e}_y + \sin\varphi\,\vec{e}_x \quad ,\end{aligned} \qquad (71)$$

$$\vec{q}_\varphi = \vec{e}_z \quad .$$

Löst man diese Beziehungen nach $\vec{e}$ auf, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\vec{e}_x &= -\frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}\vec{q}_\psi + \sin\varphi\,\vec{q}_\vartheta + \frac{\cos\varphi\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\vec{q}_\varphi \quad , \\ \vec{e}_y &= \frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}\vec{q}_\psi + \cos\varphi\,\vec{q}_\vartheta - \frac{\sin\varphi\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\vec{q}_\varphi \quad , \\ \vec{e}_z &= \vec{q}_\varphi \quad .\end{aligned} \qquad (72)$$

Damit lauten also dann die Komponenten des Drehimpulsoperators im molekülfesten Koordinatensystem

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}_x &= \frac{\hbar}{i}\cdot\left[-\frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\psi} + \frac{\cos\varphi\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi} + \sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right], \\ \hat{\Pi}_y &= \frac{\hbar}{i}\cdot\left[\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\psi} - \frac{\sin\varphi\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi} + \cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right], \\ \hat{\Pi}_z &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad .\end{aligned} \qquad (73)$$

Löst man das Gleichungssystem (70) analog nach $\vec{f}$ auf, so erhält man entsprechend die Komponenten des Drehimpulsope-

rators im raumfesten System zu

$$\hat{\Pi}_X = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\frac{\cos\psi}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{\cos\psi\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\psi} - \sin\psi \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right],$$

$$\hat{\Pi}_Y = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\frac{\sin\psi}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{\sin\psi\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\psi} + \cos\psi \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right], \quad (74)$$

$$\hat{\Pi}_Z = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial\psi} \quad .$$

4.2. Der Hamiltonoperator eines mehratomigen nichtlinearen Moleküls

Der Hamiltonoperator für mehratomige Moleküle wird gewöhnlich in sogenannten Normalkoordinaten Q_k angegeben, die so definiert sind, daß der harmonische Anteil des Schwingungspotentials V diagonal wird (siehe Kapitel B 4.6.)

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} \lambda_k Q_k^2 + \dots \quad . \qquad (75)$$

Dabei ist n die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls. Da in Q_k die Kernmassen eingehen, sind die Potentialkonstanten $\lambda_k, \dots$ nicht mehr isotopenunabhängig.
Wilson und Howard / 32 / leiteten den Hamiltonoperator des nichtlinearen Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem ab durch die Quantisierung der klassischen Hamiltonfunktion. Sie gaben an

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{2}} \sum_{\alpha,\beta} \left(\hat{P}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha \right) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} \left(\hat{P}_\beta - \hat{\pi}_\beta \right) + \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{2}} \sum_{k=1}^{n} \hat{\pi}_k \mu^{-\frac{1}{2}} \hat{\pi}_k + V \, . \qquad (76)$$

Watson / 33 / vereinfachte das mit Hilfe einiger Vertauschungsrelationen zu

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\hat{\Pi}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha \right) \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{\Pi}_\beta - \hat{\pi}_\beta \right) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n} \hat{P}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V \, . \qquad (77)$$

Dabei laufen die Indizes α und β über die Koordinaten x,y,z des molekülfesten Koordinatensystems; Q_k sind die Normalkoordinaten des Moleküls, $\hat{P}_k$ die zu ihnen konjugierten Impulsoperatoren

$$\hat{P}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad ; \qquad (77a)$$

$\hat{\Pi}_\alpha$ ist die α-Komponente des Drehimpulsoperators; $\hat{\pi}_\alpha$ ist die α-Komponente des Schwingungs-Drehimpuls-Operators

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \zeta_{kl}^{(\alpha)} Q_k \hat{P}_l \quad , \qquad (77b)$$

wobei die $\zeta_{kl}^{(\alpha)}$ die Coriolis-Kopplungskoeffizienten sind (siehe Kapitel B 4.6.2.); $\mu_{\alpha\beta}$ sind die Komponenten des inversen effektiven Trägheitstensors

$$\mu_{\alpha\beta} = \left(I'^{-1}\right)_{\alpha\beta} \quad , \qquad (77c)$$

wobei I' der effektive Trägheitstensor ist.

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \sum_{m=1}^{n} \zeta_{km}^{(\alpha)} \zeta_{lm}^{(\beta)} Q_k Q_l \quad , \qquad (77d)$$

und $I_{\alpha\beta}$ der momentane Trägheitstensor mit den Massen M_i und den momentanen kartesischen Koordinaten (x_i, y_i, z_i) des Moleküls im molekülfesten System (siehe Kapitel B 4.6.2.).
Da die Drehimpulsoperatoren $\hat{\Pi}_\alpha$ nur von den Euler'schen Winkeln abhängen, sind sie mit allen anderen Größen in $\hat{\mathcal{H}}$ vertauschbar. Da Watson / 33 / außerdem gezeigt hat, daß gilt

$$\left[\hat{\pi}_\alpha, \mu_{\alpha\beta}\right] = 0 \quad , \qquad (78)$$

ist im ersten Term des Hamiltonoperators die Reihenfolge der Faktoren unwesentlich. Man kann daher auch schreiben

$$\sum_{\alpha,\beta} \left(\hat{\Pi}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha\right) \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{\Pi}_\beta - \hat{\pi}_\beta\right) = \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \left(\hat{\Pi}_\alpha \hat{\Pi}_\beta - \hat{\Pi}_\alpha \hat{\pi}_\beta - \hat{\Pi}_\beta \hat{\pi}_\alpha + \hat{\pi}_\alpha \hat{\pi}_\beta\right). \qquad (79)$$

Man kann die Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}} \psi = E \cdot \psi \qquad (80)$$

für ein mehratomiges Molekül nicht exakt lösen.
Als Grundlage für Näherungslösungen verwendet man gewöhnlich die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators/starren Rotators.
Im Falle des starren Rotators werden die Corioliskonstanten gleich Null. Damit verschwinden die Schwingungs-Drehimpulse $\hat{\pi}$, und der effektive Trägheitstensor I' wird gleich dem momentanen Trägheitstensor. Dieser wiederum ist in diesem Fall konstant gleich dem Trägheitstensor der Gleichgewichtslage $I^{(e)}$. Wenn man noch das molekülfeste Koordinatensystem auf Hauptachsen transformiert (siehe Kapitel B 4.6.2.), so daß die Koordinatenachsen mit den Hauptträgheitsachsen des Moleküls zusammenfallen, so wird $\mu_{\alpha\beta}$ diagonal

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{1}{I^{(e)}_{\alpha\alpha}} \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad . \qquad (81)$$

Der Term $-\frac{\hbar^2}{8}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\alpha}$ im Hamiltonoperator ist in diesem Fall eine Konstante

$$-\frac{\hbar^2}{8}\sum_{\alpha}\mu_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{4}\left(A_e + B_e + C_e\right) , \qquad (82)$$

die man bei einer Verschiebung des Energie-Nullpunktes weglassen kann.
Im Falle des harmonischen Oszillators betrachtet man nur den harmonischen Anteil des Potentials V(Q) (60). Auch hier ist die konstante Gleichgewichtsenergie V_o weggelassen.
Damit lautet nun also der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator/starren Rotator

$$\hat{\mathcal{H}}_o = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\hat{P}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\lambda_k Q_k^2 + \sum_{\alpha=x,y,z}\frac{1}{2I^{(e)}_{\alpha\alpha}}\cdot\hat{\Pi}_\alpha^2 . \qquad (83)$$

4.3. Der mehratomige starre Rotator

Der Hamiltonoperator des mehratomigen starren Rotators lautet

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \sum_\alpha \frac{1}{2\, I^{(e)}_{\alpha\alpha}} \cdot \hat{\Pi}^2_\alpha \qquad (84)$$

Dabei läuft $\alpha = x,y,z$ über die Hauptachsen des Moleküls; $I^{(e)}_{\alpha\alpha}$ sind die Haupt-Trägheitsmomente in der Gleichgewichtslage.
Wenn man aus den Drehimpulsoperatoren den konstanten Faktor vorzieht,

$$\hat{\Pi}_\alpha = \frac{\hbar}{i} \cdot \hat{\mathcal{L}}_\alpha \quad , \qquad (85)$$

so kann man die Abkürzung

$$X_e = \frac{\hbar^2}{2\, I^{(e)}_{XX}} \qquad \text{mit} \quad X = A,B,C \qquad (86)$$

verwenden. Der Hamiltonoperator lautet damit

$$\hat{\mathcal{H}}_e = A_e \hat{\mathcal{L}}^2_A + B_e \hat{\mathcal{L}}^2_B + C_e \hat{\mathcal{L}}^2_C \quad . \qquad (87)$$

Die X_e sind die sogenannten Rotationskonstanten der Gleichgewichtslage. Für sie gilt die Konvention $A_e \geq B_e \geq C_e$, d.h. $I^{(e)}_{AA} \leq I^{(e)}_{BB} \leq I^{(e)}_{CC}$.
Alle Moleküle lassen sich nach der Form ihres Trägheitsellipsoids (siehe z.B. / 34 /) klassifizieren. Das geschieht am besten mit Hilfe des Ray'schen Parameters (siehe z.B. / 35 /)

$$\kappa = \frac{2B_e - A_e - C_e}{A_e - C_e} = \frac{\dfrac{2\, I^{(e)}_{AA} I^{(e)}_{CC}}{I^{(e)}_{BB}} - I^{(e)}_{AA} - I^{(e)}_{CC}}{I^{(e)}_{CC} - I^{(e)}_{AA}} \qquad (88)$$

Sind alle drei Haupt-Trägheitsmomente gleich, so liegt ein Kugelkreisel vor; $\kappa = 0$. Sind zwei Haupt-Trägheitsmomente gleich, so ist das Molekül ein symmetrischer Kreisel. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:
Für den Fall, daß $I_{AA}^{(e)} = I_{BB}^{(e)}$ ist, hat man einen Diskuskreisel ("oblate top") vor sich. In diesem Fall ist $\kappa = +1$.
Ist dagegen $I_{BB}^{(e)} = I_{CC}^{(e)}$, so hat man einen Spindelkreisel ("prolate top"); $\kappa = -1$. Das lineare Molekül ist mit $I_{AA}^{(e)}=0$ (A_e wird gewöhnlich Null gesetzt) und mit $I_{BB}^{(e)} = I_{CC}^{(e)}$ ein Spezialfall des Spindelkreisels.
Die meisten Moleküle besitzen drei verschiedene Trägheitsmomente und sind daher asymmetrische Kreisel. Man unterscheidet bei ihnen diskusähnliche Kreisel ("near-oblate top") mit $0 \leq \kappa < 1$ und spindelähnliche Kreisel ("near-prolate top") mit $-1 < \kappa < 0$. Ein Beispiel für einen nahezu symmetrischen Spindelkreisel bildet das NO_2 ($\kappa = -0.993$); dagegen ist das H_2O ein stark asymmetrischer spindelähnlicher Kreisel ($\kappa = -0.436$).
Entsprechend dieser Einteilung der Moleküle nach den Haupt-Trägheitsmomenten werden die Hauptachsen des molekülfesten Koordinatensystems durch folgende Konvention festgelegt:
Die z-Achse ist die Figurenachse des Moleküls; zu ihr gehört das größte (für Diskuskreisel) bzw. das kleinste (für Spindelkreisel) Trägheitsmoment. Die x-Achse ist die Koordinatenachse mit dem mittleren und die y-Achse die mit dem übrigen Trägheitsmoment.
Dieser Konvention paßt man nun die Bezeichnungen für die Rotationskonstanten an und erhält dann

für $0 \leq \kappa \leq +1$ (diskusähnliche Moleküle)

$$X_e = B_e , \quad Y_e = A_e , \quad Z_e = C_e , \qquad (89a)$$

und

für $-1 \leq \kappa < 0$ (spindelähnliche Moleküle)

$$X_e = B_e , \quad Y_e = C_e , \quad Z_e = A_e . \qquad (89b)$$

4.3.1. Der symmetrische Kreisel

Für einen Kugelkreisel lautet der Hamiltonoperator einfach

$$\hat{\mathcal{H}} = -B_e \cdot \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 \quad , \qquad (90)$$

$$\text{mit} \quad \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 = \hat{\mathcal{L}}_x^2 + \hat{\mathcal{L}}_y^2 + \hat{\mathcal{L}}_z^2 \quad .$$

Das ist formal identisch mit dem Hamiltonoperator des zweiatomigen starren Rotators. Dessen Eigenwerte lauteten

$$E = B_e J(J+1) \quad , \qquad (91)$$

wobei J die Quantenzahl des Gesamt-Drehimpulses war. Ebenso wie dort ist für den Kugelkreisel jeder Energie-Eigenwert (2J+1)-fach entartet bezüglich einer Quantenzahl m, welche die Stellung des Drehimpulsvektors im raumfesten Koordinatensystem angibt. Diese Entartung wird nur durch ein äußeres Feld aufgehoben.

Für den Fall eines mehratomigen Moleküls ist auch die Stellung der z-Komponente des Drehimpulses $\hat{\mathcal{L}}_z$ bezüglich des Gesamt-Drehimpulses $\hat{\vec{\mathcal{L}}}$ gequantelt; die betreffende Quantenzahl wird mit K bezeichnet. Für den Kugelkreisel ist jeder Energie-Eigenwert auch bezüglich K jeweils (2J+1)-fach entartet. Für den symmetrischen Kreisel wird diese Entartung teilweise, für den asymmetrischen Kreisel wird sie vollständig aufgehoben.

Beim symmetrischen Kreisel ist $X_e = Y_e \neq Z_e$. Seinen Hamiltonoperator (87) kann man damit umformen zu

$$\hat{\mathcal{H}} = -X_e \cdot \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 - (Z_e - X_e) \cdot \hat{\mathcal{L}}_z^2 \quad . \qquad (92)$$

Dabei gilt wegen (73)

$$\hat{\vec{L}}^2 = \frac{1}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2}{\partial\psi^2} - 2\cdot\frac{\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2}{\partial\psi\,\partial\varphi} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta} \qquad (93)$$

und

$$\hat{L}_z^2 = \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \quad . \qquad (94)$$

Die Schrödingergleichung des symmetrischen Kreisels kann man schreiben als

$$\left\{E + X_e\cdot\hat{\vec{L}}^2 + (Z_e - X_e)\cdot\hat{L}_z^2\right\}\Psi(\psi,\vartheta,\varphi) = 0. \qquad (95)$$

Da der Hamiltonoperator nur von den Euler'schen Winkeln abhängt, setzt man die Wellenfunktion an als

$$\Psi(\psi,\vartheta,\varphi) = \Psi(\psi)\cdot\Theta(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi) \quad . \qquad (96)$$

Damit erhält man aus der Schrödingergleichung die Beziehung

$$\frac{1}{\Theta}\,\frac{\partial^2\Theta}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\Theta\sin\vartheta}\,\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\Psi\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial^2\Psi}{\partial\psi^2} - \frac{2\cos\vartheta}{\Psi\Phi\sin^2\vartheta}\,\frac{\partial\Psi}{\partial\psi}\,\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} + \left(\frac{Z_e}{X_e} + \frac{\cos^2\vartheta}{\sin^2\vartheta}\right)\frac{1}{\Phi}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} + \frac{E}{X_e} = 0 \quad . \qquad (97)$$

Entsprechend der Bedeutung der Winkel ψ und φ (siehe Kapitel B 4.1.) müssen die Funktionen $\Psi(\psi)$ und $\Phi(\varphi)$ periodisch sein. Denkt man sich die Gleichungen (92-94) unabhängig von ψ oder von φ, so erhält man jeweils die Gleichung (30) des zweiatomigen starren Rotators für die Rotationskonstanten Z_e bzw. X_e.
Man kann daher analog zum zweiatomigen Molekül schreiben

$$\Psi(\psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm i m \psi} \qquad (98)$$

und

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\pm i K \varphi} \qquad (99)$$

Setzt man diese beiden Funktionen in Gleichung (97) ein, so erhält man einen Ausdruck, der nur noch die Funktion $\Theta(\vartheta)$ enthält :

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} + \cot\vartheta \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \left[\left(\frac{E}{X_e} - K^2 \frac{Z_e}{X_e}\right) - \frac{(m - K\cos\vartheta)^2}{\sin^2\vartheta}\right]\Theta = C \qquad (100)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist so langwierig (siehe z.B. / 36 /), daß sie hier nicht vorgeführt werden kann. Als Energie-Eigenwert ergibt sich schließlich

$$E = X_e J(J+1) + (Z_e - X_e) K^2 \quad , \qquad (101)$$

wobei $J = 0,1,2,3,\ldots$ und $K = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots,\pm J$ sein dürfen.

Die Quantenzahl K beschreibt die Projektion des Gesamt-Drehimpulses J auf die molekülfeste z-Achse. Da die Energie nur von K^2 abhängt, ist für den symmetrischen Kreisel jedes Rotationsniveau mit $|K| > 0$ zweifach entartet. Die Energie hängt nicht von der Quantenzahl m ab, welche die Projektion des Gesamt-Drehimpulses auf die raumfeste Z-Achse beschreibt. Die sich daraus ergebende (2J+1)-fache Entartung wird nur durch ein äußeres elektromagnetisches Feld aufgehoben. Für die Wellenfunktion $\Theta(\vartheta)$ erhält man aus (100)

$$\Theta(\vartheta) = N_{J,K,m} \cdot t^{\frac{d}{2}} \cdot (1-t)^{\frac{\delta}{2}} \cdot G_{J,K,m}(t) \qquad (102a)$$

mit

$$t = \frac{1}{2}(1 - \cos\vartheta) \quad . \qquad (102b)$$

Der Normierungsfaktor lautet

$$N_{J,K,m} = \sqrt{\frac{(2J+1)\cdot(J+\tau)!\cdot(J+\tau-s)!}{(J-\tau)!\cdot(d!)^2\cdot(J+\tau-d)!}} \quad . \qquad (102c)$$

G(t) ist das sogenannte Jacobi'sche Polynom

$$G_{J,K,m}(t) = \sum_{\tau=0}^{\rho} (-1)^{\tau}\cdot\binom{\rho}{\tau}\cdot\frac{(2\tau+\rho+\tau)!\cdot d!}{(2\tau+\rho)!\cdot(d+\tau)!}\cdot t^{\tau} \qquad (102d)$$

mit $\rho = J - \tau$

und den Binomialkoeffizienten $\binom{p}{r}$.

Außerdem ist

$$s = |K + m| \ ,$$
$$d = |K - m| \ , \qquad (102e)$$

und

$$\tau = \frac{s+d}{2} = \begin{cases} |K| & \text{falls } |K| \geq |m| \\ |m| & \text{falls } |K| \leq |m| \end{cases} \quad .$$

4.3.2. Der asymmetrische Kreisel

Im Falle des asymmetrischen Kreisels sind alle drei Rotationskonstanten verschieden voneinander. Um dennoch eine möglichst enge Analogie zum symmetrischen Kreisel beizubehalten, was die weitere Rechnung wesentlich erleichtert, faßt man den Hamiltonoperator (87) zusammen zu

$$\hat{\mathcal{H}} = -\tfrac{1}{2}(X_e+Y_e)\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 - \tfrac{1}{2}(2Z_e-X_e-Y_e)\hat{\mathcal{L}}_z^2 - \tfrac{1}{2}(X_e-Y_e)(\hat{\mathcal{L}}_x^2-\hat{\mathcal{L}}_y^2) \ . \qquad (103)$$

Die Operatoren $\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2$ und $\hat{\mathcal{L}}_z^2$ traten mit anderen Vorfaktoren

bereits beim symmetrischen Kreisel auf. Die neu hinzukommenden Operatoren $\hat{\mathcal{L}}_x^2$ und $\hat{\mathcal{L}}_y^2$ bewirken, daß die Entartung der Energie bezüglich K nun vollständig aufgehoben wird. Allerdings kann man die Schrödingergleichung des asymmetrischen Kreisels nicht mehr allgemein in geschlossener Form lösen. Man kann allenfalls für jedes J explizit die analytischen Ausdrücke für die Energie-Eigenwerte ableiten / 31 /. Wesentlich günstiger ist es jedoch, die Hamiltonmatrix $\langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle$ mit den Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels aufzustellen und numerisch zu diagonalisieren; im Rahmen des Variationsverfahrens ist dies ganz zwanglos möglich.

Für die Operatoren $\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2$ und $\hat{\mathcal{L}}_z^2$ erhält man wie beim symmetrischen Kreisel

$$\hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 \Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi) = -J(J+1)\cdot \Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi) \quad (104a)$$

und

$$\hat{\mathcal{L}}_z^2 \Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi) = -K^2\cdot \Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi). \quad (104b)$$

Für $(\hat{\mathcal{L}}_x^2 - \hat{\mathcal{L}}_y^2)$ ergibt sich nach einer langwierigen Ableitung (siehe z.B. / 37 /)

$$\begin{aligned}(\hat{\mathcal{L}}_x^2 - \hat{\mathcal{L}}_y^2)\Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi) = \\ = -\tfrac{1}{2}\left[(J-K-1)(J-K)(J+K+1)(J+K+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot \Psi_{J,K+2,m}(\varphi,\vartheta,\chi) \\ -\tfrac{1}{2}\left[(J+K-1)(J+K)(J-K+1)(J-K+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot \Psi_{J,K-2,m}(\varphi,\vartheta,\chi).\end{aligned} \quad (104c)$$

Damit sind die Matrixelemente des starren asymmetrischen Kreisels bekannt. Für den nicht-starren Kreisel benötigt man zusätzlich zu den Matrixelementen über $\hat{\mathcal{L}}_x^2, \hat{\mathcal{L}}_y^2, \hat{\mathcal{L}}_z^2$ noch diejenigen über $\hat{\mathcal{L}}_x, \hat{\mathcal{L}}_y, \hat{\mathcal{L}}_z$. Sie sind im Anhang V aufgeführt.

4.4. Der mehratomige harmonische Oszillator/starre symmetrische Rotator

Der Hamiltonoperator für den mehratomigen harmonischen Oszillator/starren Rotator lautet (siehe Kapitel B 4.2.)

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\hat{P}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\lambda_k Q_k^2 + \sum_{\alpha=x,y,z}\frac{1}{2I_{\alpha\alpha}^{(e)}}\hat{\Pi}_\alpha^2 \qquad (105)$$

$$\text{mit} \quad \hat{P}_k^2 = -\hbar^2\cdot\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad .$$

In den ersten beiden Summanden kommen keine Produkte von verschiedenen Normalkoordinaten vor; der dritte Summand hängt nur von den Euler'schen Winkeln ab. Man kann daher die Wellenfunktion des Gesamtsystems schreiben als Produkt von Funktionen, die jeweils nur von einer Normalkoordinate abhängen, und einer Funktion, die nur von den Euler'schen Winkeln abhängt, also

$$\Psi(Q_1,\dots,Q_n;\psi,\vartheta,\varphi) = \left(\prod_{k=1}^{n} f_k(Q_k)\right)\cdot\Psi(\psi,\vartheta,\varphi) \quad . \qquad (106)$$

Für jedes k erhält man aus (105) den Hamiltonoperator des zweiatomigen harmonischen Oszillators in Normalkoordinaten. Geht man noch mit Hilfe der Beziehung

$$q_k = \sqrt{\gamma_k}\cdot Q_k \qquad (107)$$

$$\text{mit} \quad \gamma_k = \frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{\lambda_k} = \frac{2\pi c\,\omega_k}{\hbar}$$

zu sogenannten dimensionslosen Normalkoordinaten über, so sind die $f_k(q_k)$ normierte Hermite'sche Funktionen der Form

$$f_{v_k}(q_k) = \left(\frac{1}{2^{v_k}\cdot v_k!}\cdot\sqrt{\frac{\gamma_k}{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot e^{-\frac{1}{2}q_k^2}\cdot H_{v_k}(q_k) \quad . \qquad (108)$$

Die Wellenfunktionen des starren symmetrischen Rotators lauten

$$\psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{2\pi} \cdot e^{im\varphi} \cdot e^{iK\varphi} \cdot \Theta_{J\,K,m}(\vartheta) \qquad (109)$$

mit der in Gleichung (102) angegebenen Funktion $\Theta(\vartheta)$.
Als Energie-Eigenwerte erhält man

$$E = \sum_{k=1}^{n} hc\omega_k\left(v_k + \frac{1}{2}\right) + X_e J(J+1) + (Z_e - X_e) K^2 \qquad (110)$$

4.5. Der Hamiltonoperator eines mehratomigen linearen Moleküls; der entartete harmonische Oszillator

Der Hamiltonoperator für mehratomige lineare Moleküle wurde von Watson / 38 / und Strey / 39 / analog zum nichtlinearen Molekül (siehe Kapitel B 4.2.) abgeleitet. Er lautet in Normalkoordinaten Q

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\mu}{2}\left\{\left[\left(\hat{\Pi}_x - \hat{\pi}_x\right) + \frac{i\hbar}{2}\cdot\zeta_y\right]\cdot\left[\left(\hat{\Pi}_x - \hat{\pi}_x\right) - \frac{i\hbar}{2}\zeta_y\right]\right.$$
$$\left.+\left[\left(\hat{\Pi}_y - \hat{\pi}_y\right) - \frac{i\hbar}{2}\cdot\zeta_x\right]\cdot\left[\left(\hat{\Pi}_y - \hat{\pi}_y\right) + \frac{i\hbar}{2}\zeta_x\right]\right\} \qquad (111)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\hat{P}_k^2 + V(Q) \quad .$$

Die Bezeichnungen sind analog zu denen in Kapitel B 4.2. . ζ_x und ζ_y sind in Abhängigkeit von den Euler'schen Winkeln definiert als

$$\zeta_x = \cot\vartheta\cos\varphi + \frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\psi} - \sin\varphi\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta}\,,$$
$$\zeta_y = -\cot\vartheta\sin\varphi - \frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\psi} - \cos\varphi\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta}\,, \qquad (111a)$$
$$\left(\zeta_z = 1\right) .$$

Für das nichtlineare Molekül war μ ein Tensor. Da für das lineare Molekül gilt $I^{(e)}_{xx} = I^{(e)}_{yy} = I_e$ und $I^{(e)}_{zz} = 0$, ist μ hier eine einkomponentige Größe. Es ist

$$\mu = \frac{1}{I'}\,, \qquad (111b)$$

wobei I' das effektive Trägheitsmoment ist

$$I' = \frac{I''^2}{I_e}\,, \qquad (111c)$$

mit

$$\mathbb{I}'' = \mathbb{I}_e + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n} a_k Q_k \qquad (111d)$$

und

$$a_k = \left(\frac{\partial \mathbb{I}}{\partial Q_k}\right)_e \qquad (111e)$$

Beim linearen Molekül fällt die Figurenachse mit der z-Achse des molekülfesten Koordinatensystems zusammen. Eine Drehung um diese Achse hat keinen Sinn; der Winkel φ, der diese Drehung beschreibt (siehe Kapitel B 4.1.), ist nun eine beliebige Funktion der beiden anderen Euler'schen Winkel ψ und ϑ. Wählt man beispielsweise $\varphi \equiv 0$, so ergibt sich

$$\hat{\Pi}_x = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\psi}\,, \qquad \hat{\Pi}_y = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\,, \qquad (112)$$

und

$$\zeta_x = \cot\vartheta\,, \qquad \zeta_y = 0\,. \qquad (113)$$

Dann kann man den Hamiltonoperator vereinfachen zu

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\mu}{2}\left\{\left[\hat{\Pi}_x - \hat{\pi}_x\right]^2 + \left[\hat{\Pi}_y - \hat{\pi}_y\right]^2\right\} + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\hat{P}_k^2 + \frac{\hbar^2}{8}\cdot\mu\cdot\cot^2\vartheta + V(Q)\,. \qquad (114)$$

Dieser Hamiltonoperator erfüllt jedoch nicht die üblichen Vertauschungsrelationen. Für nichtlineare Moleküle gilt

$$\left[\hat{\Pi}_\alpha, \hat{\Pi}_\beta\right] = \frac{\hbar}{i}\cdot e_{\alpha\beta\gamma}\cdot\hat{\Pi}_\gamma \qquad (115a)$$

und

$$\left[\hat{\Pi}_\alpha, \hat{\pi}_\beta\right] = 0\,, \qquad (115b)$$

wobei $e_{\alpha\beta\gamma}$ der antisymmetrische Einheitstensor ist.
Für die Operatoren des linearen Moleküls gilt dagegen

$$\left[\hat{\Pi}_\alpha, \hat{\Pi}_\beta\right] = \frac{\hbar}{i} \sum_\gamma e_{\alpha\beta\gamma} \hat{\Pi}_\gamma \qquad (116a)$$

und

$$\left[\hat{\Pi}_\alpha, \hat{\pi}_\beta\right] = -\frac{\hbar}{i} \cdot \left\{_\alpha \cdot \sum_\gamma e_{\alpha\beta\gamma} \hat{\pi}_\gamma \right. . \qquad (116b)$$

Um diesen Nachteil zu beseitigen, kann man einen isomorphen Hamiltonoperator einführen, indem man den abhängigen Winkel φ durch einen pseudo-unabhängigen Winkel φ' ersetzt / 40,41 /. Mit φ' hat man den dritten Euler'schen Winkel wieder eingeführt, den man benötigt, um die Stellung eines nichtlinearen Moleküls im Raum zu beschreiben. Man kann sich daher die Einführung von φ' dadurch plausibel machen, daß man ein masseloses Atom außerhalb der Figurenachse an das lineare Molekül bindet. Dadurch erhält man jedoch einen zusätzlichen Freiheitsgrad im Hamiltonoperator, den man nachher mit Hilfe einer Zusatzbedingung wieder entfernen muß.
Nach Watson / 38 / erhält man den isomorphen Hamiltonoperator durch eine Transformation

$$\hat{\mathcal{H}}_{iso} = U \hat{\mathcal{H}} U^{-1} \qquad (117)$$

mit dem unitären Operator

$$U = e^{\frac{i}{\hbar}(\varphi' - \varphi)\hat{\pi}_z} . \qquad (118)$$

Eine solche Transformation läßt die Eigenwerte immer unverändert.
Wenn man als Zusatzbedingung fordert, daß alle Terme mit $(\hat{\Pi}'_z - \hat{\pi}_z)$ verschwinden, so erhält man für den isomorphen Hamiltonoperator den Ausdruck

$$\hat{\mathcal{H}}_{inc} = \frac{\mu}{2}\left\{\left[\hat{\Pi}_x' - \hat{\pi}_x\right]^2 + \left[\hat{\Pi}_y' - \hat{\pi}_y\right]^2\right\} + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\hat{P}_k^2 + V(Q), \quad (119)$$

wobei $\hat{\Pi}_x'$ und $\hat{\Pi}_y'$ dieselben Drehimpulsoperatoren sind wie beim nichtlinearen Molekül (siehe Kapitel B 4.1.). Nur ist jetzt immer der Winkel φ' anstelle von φ zu schreiben. Die einschränkende Zusatzbedingung, daß $\hat{\Pi}_z' - \hat{\pi}_z$ verschwinden muß, kann man durch eine geschickte Wahl der Wellenfunktionsbasis erfüllen.

Shaffer / 42 / hat gezeigt, daß die Wellenfunktionen des in zwei Dimensionen isotropen harmonischen Oszillators folgende Form haben:

$$\varphi_{v,l}(Q,\delta) = N_{v,l}\cdot e^{il\delta}\cdot e^{-\frac{1}{2}Q^2}\cdot Q^{\frac{1}{2}|l|}\cdot \mathcal{L}^{|l|}_{\frac{1}{2}(v+|l|)}(Q^2) \quad . \quad (120)$$

Dabei sind die $\mathcal{L}^m_n(x)$ die zugeordneten Laguerre'schen Polynome (siehe z.B. / 22,23 /); der Normierungsfaktor lautet

$$N_{v,l} = \left(\frac{\left(\frac{v-|l|}{2}\right)!}{\pi\cdot\left[\left(\frac{v+|l|}{2}\right)!\right]^3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \quad (120a)$$

Die Variablen Q und δ sind die "Polarkoordinaten"

$$Q = \sqrt{Q_a^2 + Q_b^2}$$

und (120b)

$$\delta = \arctan\frac{Q_b}{Q_a}$$

zu den "kartesischen Koordinaten" der entarteten Schwingung

$$Q_a = Q\cdot\cos\delta$$

und (120c)

$$Q_b = Q\cdot\sin\delta \quad .$$

Die Energie-Eigenwerte des zweifach entarteten harmonischen Oszillators lauten

$$E = \hbar\omega\,(v+1) \quad . \qquad (121)$$

Man kann also die Wellenfunktionen des mehratomigen linearen Moleküls in dimensionslosen Normalkoordinaten der Polarform schreiben als

$$\Psi(q_r, \delta_r; \psi, \vartheta, \varphi') = \left(\prod_r F_{v_r, l_r}(q_r, \delta_r)\right) \cdot N_{J,k,m} \cdot Y_{J,k}(\vartheta, \varphi') \cdot e^{im\psi} \quad . \qquad (122)$$

Dabei läuft der Index r über alle Schwingungen, wobei jedoch nunmehr entartete Schwingungen nur noch einfach gezählt werden. Die Quantenzahl k, die zu dem pseudo-unabhängigen Winkel φ' gehört, ist definiert als

$$k = \sum_r l_r \quad , \qquad (122a)$$

wobei für nicht-entartete Schwingungen $l_r = 0$ ist. Die Funktionen $Y_{J,k}(\vartheta, \varphi')$ sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{J,k}(\vartheta, \varphi') = e^{ik\varphi'} \cdot P_J^k(\cos\vartheta) \quad , \qquad (122b)$$

wobei $P_l^m(t)$ die zugeordneten Legendre'schen Funktionen sind (siehe z.B. / 22,23 /).

Da gegenüber den nichtlinearen Molekülen ein Faktor $e^{iK\varphi}$ fehlt, fällt im Normierungsfaktor ein Glied $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ weg. Er lautet

$$N_{J,k,m} = \left(\frac{J+\frac{1}{2}}{2\pi} \cdot \frac{(J-k)!}{(J+k)!}\right)^{\frac{1}{2}} \quad . \qquad (122c)$$

Die Funktionen $F_{v_r, l_r}(q_r, \delta_r)$ sind für nicht-entartete Schwingungen gleich den normierten Hermite'schen Funktionen $f_{v_r}(q_r)$ (siehe Kapitel B 4.4., Gleichung (108)). Für zweifach entartete Schwingungen sind es die Funktionen $g_{v_r, l_r}(q_r, \delta_r)$

aus Gleichung (120).
Es muß nun noch gezeigt werden, daß die Wellenfunktionen (122) die Zusatzbedingung zum Hamiltonoperator erfüllen, nämlich

$$\left(\hat{\Pi}_z - \hat{\pi}_z\right) \Psi = 0 \quad . \qquad (123)$$

Die z-Komponente des Drehimpulses lautet

$$\hat{\Pi}'_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi'} \quad . \qquad (124)$$

In der Wellenfunktion Ψ (122) hängt nur der Faktor $e^{ik\varphi'}$ (122b) von φ' ab und man erhält daher

$$\hat{\Pi}'_z \Psi = \hbar k \cdot \Psi \quad . \qquad (125)$$

Die z-Komponente des Schwingungsdrehimpuls-Operators lautet in dimensionslosen Normalkoordinaten

$$\hat{\pi}_z = \sum_{k,l} \left\{ {}^{(z)}_{k,l} \cdot \sqrt{\frac{\omega_l}{\omega_k}} \cdot q_k \hat{p}_l \right) \qquad (126)$$

wobei k und l über alle Schwingungen laufen. Da jedoch die nicht-entarteten Schwingungen nichts zum Schwingungsdrehimpuls in z-Richtung beitragen, kann man die Summation auf die entarteten Schwingungen beschränken. Aufgrund der Definition der Corioliskonstanten $\left\{ \right.$ (siehe Kapitel B 4.6.2., Gleichung (167)) gilt allgemein $\left\{ {}^{(\alpha)}_{kk} = 0 \right.$; außerdem ist für entartete Schwingungen

$$\left\{ {}^{(z)}_{t_a, t_b} = - \left\{ {}^{(z)}_{t_b, t_a} = 1 \right. \right. \quad . \qquad (127)$$

Damit bleibt für $\hat{\pi}_z$ nur noch der Ausdruck

$$\hat{\pi}_z = \sum_t \left(q_{t_a} \hat{p}_{t_b} - q_{t_b} \hat{p}_{t_a} \right) \quad . \qquad (128)$$

Geht man nun wieder zu Polarkoordinaten über, so gilt (siehe z.B. / 43 /, S.270)

$$q_{t_a} = q_t \cdot \cos\delta_t \quad , \qquad (129a)$$

$$q_{t_b} = q_t \cdot \sin\delta_t \quad ,$$

und

$$\hat{p}_{t_a} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_{t_a}} = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\cos\delta_t \cdot \frac{\partial}{\partial q_t} - \frac{\sin\delta_t}{q_t} \cdot \frac{\partial}{\partial \delta_t} \right] ,$$

$$\hat{p}_{t_b} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_{t_b}} = \frac{\hbar}{i} \cdot \left[\sin\delta_t \cdot \frac{\partial}{\partial q_t} + \frac{\cos\delta_t}{q_t} \cdot \frac{\partial}{\partial \delta_t} \right] . \qquad (129b)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (128) ein, so folgt

$$\hat{\pi}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \sum_t \frac{\partial}{\partial \delta_t} \quad . \qquad (130)$$

In der Wellenfunktion Ψ (122) hängt nur der Faktor $e^{i l_r \delta_r}$ in $g_{v_r, l_r}(q_r, \delta_r)$ (120) für entartete Koordinaten von δ_r ab. Man erhält daher für jedes t

$$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \delta_t} \Psi = \hbar l_t \cdot \Psi \qquad (131)$$

insgesamt also

$$\hat{\pi}_z \Psi = \hbar \cdot \left(\sum_t l_t \right) \cdot \Psi \quad . \qquad (132)$$

Da $l_r = 0$ für nicht-entartete Schwingungen, gilt wegen (122a) dann

$$\hat{\pi}_z \Psi = \hbar k \cdot \Psi \quad . \qquad (133)$$

Damit ist die Zusatzbedingung (123) erfüllt.
Wenn man daher in den weiteren Rechnungen die Wellenfunktionen (122) als Basisfunktionen verwendet, so ist die ein-

schränkende Nebenbedingung $\hat{\Pi}_z' \Psi = \hat{\pi}_z \Psi$ automatisch erfüllt und man kann den isomorphen Hamiltonoperator verwenden. Die benötigten Matrixelemente für den Anteil $g_{v_r, l_r}(q_r, \delta_r)$ sind im Anhang IV aufgeführt.

Im Anschluß an die Rechnung muß man die Wellenfunktionen wieder von φ' auf φ transformieren, z.B. also $\varphi' \equiv 0$ setzen. Die Energie-Eigenwerte bleiben davon jedoch unberührt.

4.6. Transformation des Schwingungspotentials von inneren Koordinaten auf Normalkoordinaten; Bestimmung der Konstanten im Hamiltonoperator

Das Potential V der Kernbewegung eines Moleküls in einem bestimmten Elektronenzustand hängt im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung nur von den Kernkoordinaten ab, nicht jedoch von den Kernmassen. Bei Abwesenheit äußerer elektromagnetischer Felder ist V auch invariant gegenüber Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls, hängt also nur von der relativen Lage der Kerne zueinander ab.
Die Translationen und Rotationen des Gesamtsystems kann man dadurch abspalten, daß man auf ein molekülfestes Koordinatensystem übergeht. In diesem System seien die kartesischen Koordinaten der Kerne des Moleküls gegeben durch

$$\Delta \vec{r}_i = (x_i - x_i^{(e)},\ y_i - y_i^{(e)},\ z_i - z_i^{(e)})$$

bzw.

$$\Delta \alpha_i \ , \quad \text{mit } \Delta\alpha = \Delta x, \Delta y, \Delta z \quad \text{und} \quad i=1,\dots,N \ ,$$

wobei N die Anzahl der Kerne ist.
Diese 3N kartesischen Koordinaten sind jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern sie sind durch die 6 Eckart-Bedingungen (bzw. 5 für lineare Moleküle) miteinander verknüpft (siehe Kapitel B 4. ,Gleichungen (61,62)). Die $n = 3N - 6$ (bzw. 3N - 5)unabhängigen sogenannten inneren Koordinaten R_k , welche den n Schwingungsfreiheitsgraden des Moleküls entsprechen, erhält man durch die Transformation

$$R_k = \sum_{\alpha,i} B_{k,\alpha i} \cdot \Delta\alpha_i \qquad (k=1,\dots,n) . \qquad (134)$$

Entsprechend den 5 Typen von inneren Koordinaten erhält man für die Elemente der Matrix B folgende Formeln / 30,44 / :

a) Bindungsabstand (bond stretching coordinate)

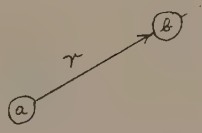


Abbildung 2a

Der Einheitsvektor der Bindung r vom Atom a zum Atom b ist

$$\vec{e}_r = \frac{\vec{r}_b - \vec{r}_a}{|\vec{r}_b - \vec{r}_a|} \quad . \qquad (135)$$

Dann ist

$$B_{r,a} = -\vec{e}_r \quad , \qquad (136)$$
$$B_{r,b} = \vec{e}_r \quad .$$

b) Winkel zwischen kollinearen Bindungen (linear angle bending coordinate)

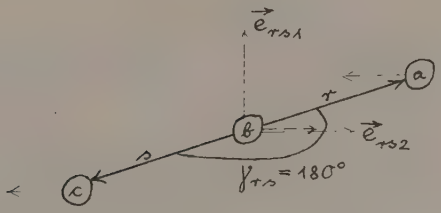


Abbildung 2b

Die Einheitsvektoren der Bindungen, $\vec{e}_r$ und $\vec{e}_s$, sind analog zu Gleichung (135) definiert.
Da alle Ebenen durch die Kerne a,b,c äquivalent sind, kann jede Winkelschwingung (angedeutet durch die gestrichelten Pfeile) als Linearkombination von zwei aufeinander senkrecht stehenden,entarteten Schwingungen geschrieben werden. Die Richtungen dieser unabhängigen Schwingungen sind durch die Einheitsvektoren $\vec{e}_{rs1}$ und $\vec{e}_{rs2}$ definiert.
Dann erhält man für die B-Matrix

$$
\begin{aligned}
B_{rs1,a} &= \vec{e}_{rs1} \times \vec{e}_r \quad , \\
B_{rs1,b} &= -\left(B_{rs1,a} + B_{rs1,c}\right) \quad , \\
B_{rs1,c} &= \vec{e}_s \times \vec{e}_{rs1} \quad , \\
B_{rs2,a} &= \vec{e}_{rs2} \times \vec{e}_r \quad , \\
B_{rs2,b} &= -\left(B_{rs2,a} + B_{rs2,c}\right) \quad , \\
B_{rs2,c} &= \vec{e}_s \times \vec{e}_{rs2} \quad .
\end{aligned}
\qquad (137)
$$

Die Vektoren $\vec{e}_{rs1}$ und $\vec{e}_{rs2}$ können im Prinzip beliebig gewählt werden. Um jedoch zu erreichen, daß bei einer Drehung des Koordinatensystems für die inneren Koordinaten die üblichen Transformationsbeziehungen gelten, müssen die Vektoren $\vec{e}_r$, $\vec{e}_{rs1}$, $\vec{e}_{rs2}$ ein rechtsdrehendes System bilden. Um ausserdem eine eindeutige Konvention für die Festlegung von $\vec{e}_{rs1}$ und $\vec{e}_{rs2}$ im Raum zu erhalten, geht man am besten folgendermaßen vor :
Man definiert zunächst zwei Hilfsvektoren $\vec{d}_1$ und $\vec{d}_2$.
Ist nur ein Element $e_{r,\xi}$ (ξ =x,y,z) verschieden von Null, so seien $\alpha = \xi+1$ (=y,z,x) und $\beta = \xi$; ist ein Element $e_{r,\eta}$ (η =x,y,z) gleich Null, so seien $\alpha = \eta$ und $\beta = \eta+1$ (=y,z,x);

sind alle Elemente von $\vec{e}_r$ verschieden von Null, so sei $\beta = x$. Ist nun $e_{r,\beta} < 0$, so werden im Folgenden die Indizes r und s vertauscht.

Der Vektor $\vec{d}_1$ sei nun der Vektor in α-Richtung, bzw. (falls alle Elemente von $\vec{e}_r$ verschieden von Null waren) gleich

$$\vec{d}_1 = \frac{1}{\sqrt{e_{r,x}^2 + e_{r,y}^2}} \cdot \begin{pmatrix} -e_{r,y} \\ e_{r,x} \\ 0 \end{pmatrix} .$$

Der Vektor $\vec{d}_2$ sei dann definiert durch

$$\vec{d}_2 = \vec{e}_r \times \vec{d}_1 .$$

Daraus ergeben sich dann die Einheitsvektoren $\vec{e}_{rs1}$ und $\vec{e}_{rs2}$ zu

$$\vec{e}_{rs1} = \frac{\vec{e}_r + \vec{d}_1}{|\vec{e}_r + \vec{d}_1|} \times \frac{\vec{e}_s + \vec{d}_1}{|\vec{e}_s + \vec{d}_1|}$$

und (138)

$$\vec{e}_{rs2} = \frac{\vec{e}_r + \vec{d}_2}{|\vec{e}_r + \vec{d}_2|} \times \frac{\vec{e}_s + \vec{d}_2}{|\vec{e}_s + \vec{d}_2|} .$$

c) Winkel zwischen nicht kollinearen Bindungen
(angle bending coordinate)

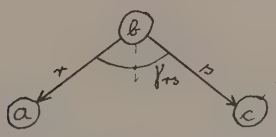


Abbildung 2c

Die Einheitsvektoren der Bindungen, $\vec{e}_r$ und $\vec{e}_s$, sind analog zu Gleichung (135) definiert.
Mit dem Hilfsvektor

$$\vec{e}_{rs} = \vec{e}_r \times \vec{e}_s \qquad (139)$$

erhält man für die Elemente der B-Matrix

$$B_{rs,a} = \frac{\vec{e}_r \times \vec{e}_{rs}}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad ,$$

$$B_{rs,b} = -(B_{rs,a} + B_{rs,c}) \quad , \qquad (140)$$

$$B_{rs,c} = \frac{\vec{e}_{rs} \times \vec{e}_s}{|\vec{r}_c - \vec{r}_b|} \quad .$$

d) Winkel zwischen drei komplanaren Bindungen
(out of plane bending coordinate)

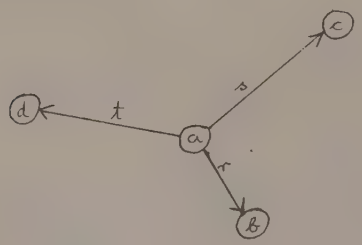


Abbildung 2d

Die komplanaren Einheitsvektoren der Bindungen, $\vec{e}_r$, $\vec{e}_s$ und $\vec{e}_t$, sind wieder analog zu Gleichung (135) definiert. Damit erhält man

$$
\begin{aligned}
B_{rst,a} &= -\left(B_{rst,b} + B_{rst,c} + B_{rst,d} \right) , \\
B_{rst,b} &= \frac{\vec{e}_s \times \vec{e}_t}{|\vec{r}_b - \vec{r}_a|} , \\
B_{rst,c} &= \frac{\vec{e}_t \times \vec{e}_r}{|\vec{r}_c - \vec{r}_a|} , \\
B_{rst,d} &= \frac{\vec{e}_r \times \vec{e}_s}{|\vec{r}_d - \vec{r}_a|} .
\end{aligned}
\qquad (141)
$$

e) Winkel zwischen zwei Ebenen durch das Molekül
(torsion coordinate)

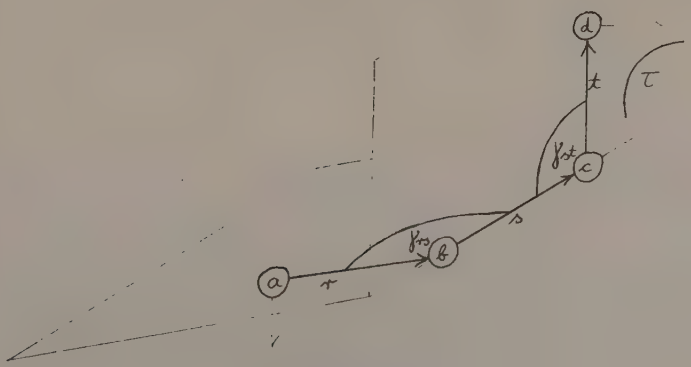


Abbildung 2e

Durch die Kerne a,b,c und b,c,d sind zwei Ebenen definiert, welche sich unter einem Winkel τ schneiden. Das Vorzeichen von τ sei entsprechend der in / 30 / angegebenen Konvention gewählt. Die Einheitsvektoren der Bindungen, $\vec{e}_r$, $\vec{e}_s$ und $\vec{e}_t$, seien analog zu Gleichung (135) definiert. Die Winkel zwischen den Bindungen, γ_{rs} und γ_{st} , sind gegeben durch

$$\cos\gamma_{rs} = \vec{e}_r \cdot \vec{e}_s \quad ,$$
$$\cos\gamma_{st} = \vec{e}_s \cdot \vec{e}_t \quad ,$$

und (142)

$$\sin\gamma_{rs} = \sqrt{1 - \cos^2\gamma_{rs}} \quad ,$$
$$\sin\gamma_{st} = \sqrt{1 - \cos^2\gamma_{st}} \quad .$$

Dann lauten die Elemente der B-Matrix

$$B_{\tau,a} = -\frac{\vec{e}_r \times \vec{e}_s}{l_r \cdot \sin^2\gamma_{rs}} \quad ,$$

$$B_{\tau,b} = \frac{l_s - l_r\cos\gamma_{rs}}{l_r\, l_s \sin^2\gamma_{rs}} \cdot (\vec{e}_r \times \vec{e}_s) + \frac{\cos\gamma_{st}}{l_s \sin^2\gamma_{st}} \cdot (\vec{e}_s \times \vec{e}_t) \quad , \qquad (143)$$

$$B_{\tau,c} = -\frac{l_s - l_t\cos\gamma_{st}}{l_s\, l_t \sin^2\gamma_{st}} \cdot (\vec{e}_s \times \vec{e}_t) - \frac{\cos\gamma_{rs}}{l_s \sin^2\gamma_{rs}} \cdot (\vec{e}_r \times \vec{e}_s) \quad ,$$

$$B_{\tau,d} = \frac{\vec{e}_s \times \vec{e}_t}{l_t \cdot \sin^2\gamma_{st}} \quad ,$$

mit den Abkürzungen

$$l_r = |\vec{r}_b - \vec{r}_a| \quad , \qquad l_s = |\vec{r}_c - \vec{r}_b| \quad , \qquad l_t = |\vec{r}_d - \vec{r}_c| \quad .$$

4.6.1. Isotopenunabhängige Formulierungen des Potentials

Das Schwingungspotential V hängt nun nur noch von dem unabhängigen Satz von inneren Koordinaten R_k ab. Da das Molekül gebunden ist, muß V ein Minimum besitzen. Dessen Energie V_e wird gewöhnlich als Energie-Nullpunkt gewählt. In der Nähe der Gleichgewichtslage $R_k^{(e)}=0$ gleicht V einer quadratischen Funktion. Deshalb konvergieren die Glieder einer Entwicklung des Potentials um die Gleichgewichtslage meistens sehr schnell. Es ist

$$V(R) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} f_{ij} R_i R_j + \frac{1}{6}\sum_{i,j,k} f_{ijk} R_i R_j R_k \qquad (144)$$
$$+ \frac{1}{24}\sum_{i,j,k,l} f_{ijkl} R_i R_j R_k R_l + \ldots \;)$$

Die Entwicklungskoeffizienten f heißen Kraftkonstanten.

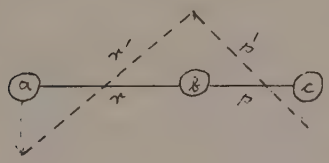


Abbildung 3a

Die inneren Koordinaten R_k sind geradlinig in dem Sinn, daß sie Bewegungen der Kerne auf geraden Linien beschreiben. Diese Koordinaten sind nur für infinitesimale Werte unabhängig voneinander; für endliche Auslenkungen R_k ergeben

sich Wechselwirkungen: Abbildung 3a zeigt, daß z.B. eine Winkelschwingung R_{rs} um einen endlichen Betrag gleichzeitig zu einer Vergrößerung der Bindungsabstände R_r und R_s führt. Die Amplituden der Schwingungen und damit auch der Einfluß auf andere Koordinaten hängen jedoch bei vorgegebener Quantenzahl bzw. Energie von den Atommassen ab.

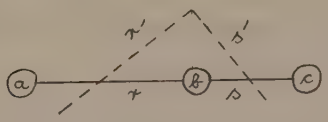


Abbildung 3b

Da aber das Potential im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung rein geometrisch definiert ist, muß man innere Koordinaten verwenden, die streng unabhängig von der Masse sind. Die kurvilinearen inneren Koordinaten in Abbildung 3b erfüllen diese Bedingung. Um die Analogie zu den geradlinigen R_k hervorzuheben, bezeichnet man die kurvilinearen Koordinaten mit $\mathcal{R}_k$. Man erhält sie aus den kartesischen Koordinaten analog zu Gleichung (134) durch die Transformation

$$\mathcal{R}_k = \sum_{\alpha,i} B_{k,\alpha i} \Delta\alpha_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,i} \sum_{\beta,j} B_{k,\alpha i,\beta j} \cdot \Delta\alpha_i \cdot \Delta\beta_j + \sum_{\alpha,i} \sum_{\beta,j} \sum_{\gamma,k} B_{k,\alpha i,\beta j,\gamma k} \Delta\alpha_i \Delta\beta_j \Delta\gamma_k + \dots \quad (145)$$

Der erste Summand enthält die bereits bekannte B-Matrix. Die höheren Glieder des B-Tensors sollen hier nicht angegeben werden, da sie in diesem Zusammenhang nicht gebraucht

werden.

Die Potentialentwicklung (144) gilt in gleicher Form wie für die R_k auch für die kurvilinearen Koordinaten $\mathcal{R}_k$. V ist nunmehr jedoch unabhängig von den Massen und somit invariant gegenüber Isotopensubstitutionen der Kerne des Moleküls.

Wenn das Molekül eine hohe Symmetrie besitzt, so ist es oft günstig, zu solchen Linearkombinationen der inneren Koordinaten überzugehen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren. Diese sogenannten Symmetriekoordinaten erhält man durch eine Transformation

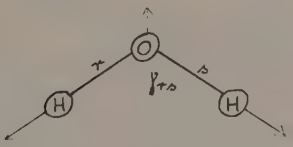
$$S_\ell = \sum_{k=1}^{n} U_{\ell k} \cdot R_k \qquad (\ell = 1, \ldots, n) \,,$$

bzw. (146)

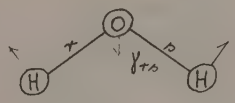
$$\mathcal{S}_\ell = \sum_{k=1}^{n} U_{\ell k} \cdot \mathcal{R}_k \,,$$

wobei man für U gewöhnlich eine Orthonormalmatrix wählt. Die Symmetriekraftkonstanten F ergeben sich durch die entsprechende Transformation mit U. Außerdem kann man noch die Matrizen B und U zu einer Matrix B^U zusammenfassen, welche die kartesischen Koordinaten direkt auf Symmetriekoordinaten transformiert.

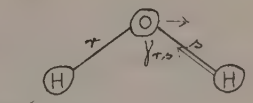
Als ein Beispiel für die Symmetriekoordinaten soll das Wasser-Molekül dienen, das zur Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ gehört. Seine Symmetriekoordinaten sind



$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot R_r + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot R_s \,,$$



$$S_2 = R_{rs} \,,$$



$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot R_r - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot R_s \,.$$

Abbildung 4

wobei S_1 und S_2 zur totalsymmetrischen Rasse A_1 und S_3 zur antisymmetrischen Rasse B_1 gehören.
Die Wahl dieser Koordinaten für das Wasser-Molekül ist jedoch nur günstig für die Isotope H_2O und D_2O, bei denen die Kerne a und c äquivalent sind, nicht jedoch für das HDO.

4.6.2. Berechnung der harmonischen spektroskopischen Konstanten

Der Hamiltonoperator des mehratomigen Moleküls ist nicht in inneren Koordinaten oder in Symmetriekoordinaten definiert, sondern in Normalkoordinaten, bezüglich derer der harmonische Anteil des Potentials diagonal ist. Diese Normalkoordinaten enthalten jedoch die Kernmassen, sind also nicht mehr isotopeninvariant. Ebenso sind auch die Konstanten im Hamiltonoperator für alle isotopensubstituierten Varianten eines Moleküls verschieden.
Als erste dieser Konstanten sollen nun die Rotationskonstanten bestimmt werden: Es seien $\vec{r}_i^{(e)}$ $(i=1,\ldots,N)$ die kartesischen Koordinaten der Kerne des Moleküls in der Gleichgewichtslage in einem beliebigen Koordinatensystem und M_i seien die Kernmassen. Der Schwerpunkt des Moleküls hat die Koordinaten

$$\vec{r}_S^{(e)} = \frac{\sum_{i=1}^{N} M_i \vec{r}_i^{(e)}}{\sum_{i=1}^{N} M_i} \quad . \qquad (147)$$

Die Abstände der Kerne vom Schwerpunkt seien

$$\vec{r}_i^{(e)} - \vec{r}_S^{(e)} = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad .$$

Damit lauten die Elemente des Trägheitstensors (siehe z.B. / 34 /)

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left(y_i^2 + z_i^2 \right) ,$$
$$I_{yy} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left(x_i^2 + z_i^2 \right) ,$$
$$I_{zz} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left(x_i^2 + y_i^2 \right) ,$$

und

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_{i=1}^{N} M_i x_i y_i ,$$
$$I_{xz} = I_{zx} = \sum_{i=1}^{N} M_i x_i z_i ,$$
$$I_{yz} = I_{zy} = \sum_{i=1}^{N} M_i y_i z_i .$$

(148)

Dieser Tensor kann nun (z.B. numerisch) diagonalisiert werden. Wenn seine Eigenwerte, die Haupt-Trägheitsmomente, noch entsprechend der Konvention $I_{AA}^{(e)} \leq I_{BB}^{(e)} \leq I_{CC}^{(e)}$ geordnet werden, so kann man mit der analog geordneten Eigenvektor-Matrix T die Koordinaten der Kerne auf ein Koordinatensystem transformieren, das die Hauptachsen A,B,C als Koordinatenachsen und den Schwerpunkt als Ursprung hat. Mit Hilfe von T wird auch die B-Matrix auf Hauptachsen übergeführt; sie soll dann B^{pa} bzw. $B^{U,pa}$ heißen.

Mit den Haupt-Trägheitsmomenten lauten die Rotationskonstanten

$$X_e = \frac{\hbar^2}{2 I_{XX}^{(e)}} \qquad \text{mit} \quad X = A,B,C .$$

(149)

Nunmehr soll der harmonische Anteil des Potentials diagonalisiert werden. Die klassische Lagrange-Gleichung für den harmonischen Oszillator lautet

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0 ,$$

(150)

mit

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \qquad \text{und} \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j ,$$

wobei die q_j allgemeine Koordinaten sind.

Daraus folgt dann

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad , \qquad (151)$$

und mit dem Ansatz

$$q_i = L_{ik} \cdot \cos(\sqrt{\lambda_k} \cdot t + \varepsilon) \qquad (152)$$

erhält man das Säkulargleichungssystem

$$\sum_i (f_{ij} - \lambda_k \cdot \delta_{ij}) \cdot L_{ik} = 0 \, . \qquad (153)$$

In der Quantentheorie geht man ganz analog vor (siehe z.B. / 30 /). Hier ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (G^{-1})_{ij} \cdot \dot{R}_i \cdot \dot{R}_j \qquad (154a)$$

mit

$$G_{ij} = \sum_{\alpha,k} \frac{1}{M_k} \cdot B_{i,\alpha k} \cdot B_{j,\alpha k} \quad , \qquad (154b)$$

und

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} f_{ij} \cdot R_i \cdot R_j \, . \qquad (155)$$

Soll $\mathcal{H} = T + V$ die Gestalt haben

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \lambda_i Q_i^2 \quad , \qquad (156)$$

so erhält man eine Transformation der Form

$$R_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} Q_j \qquad (i = 1,\ldots,n). \qquad (157)$$

Das der Gleichung (153) entsprechende Säkulargleichungssystem lautet

$$\sum_{i=1}^{n} \left(\sum_{l=1}^{n} G_{il} \cdot f_{lj} - \lambda_k \cdot \delta_{ij} \right) \cdot L_{ik} = 0 \quad , \qquad (158a)$$

oder in Matrixschreibweise

$$G f L - L \Lambda = 0 \, . \qquad (158b)$$

Dabei gilt

$$L^T G^{-1} L = \mathbb{1} \, . \qquad (158c)$$

Verwendet man Symmetriekoordinaten, so erhält man analog

$$G^U \cdot F \cdot L^U - L^U \cdot \Lambda = 0 \quad , \qquad (158a)$$

mit

$$G^U_{ij} = \sum_{\alpha,k} \frac{1}{M_k} \cdot B^U_{i,\alpha k} \cdot B^U_{j,\alpha k} \quad . \qquad (158b)$$

Da die Symmetriekoordinaten sich entsprechend den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren, zerfällt die Matrix G^U in r Blöcke der Dimension s_r, wobei r die Anzahl der Schwingungsrassen des Moleküls ist und s_r die Zahl der Schwingungen in dieser Rasse. Für das H_2O zerfällt also die (3x3)-Matrix in eine (2x2)-Matrix und in einen einkomponentigen Anteil.
Die Eigenvektoren L_{ik} entsprechen, wie man aus Gleichung (152) sieht, relativen Amplituden der Schwingungen. Als Vorzeichenkonvention für die L_{ik} sei angenommen, daß das größte Element eines Eigenvektors jeweils positiv sein soll.
Für die weitere Rechnung benötigt man noch die inverse transponierte L-Matrix. Man erhält sie aus

$$\left(L^{-1}\right)^T = f \cdot L \cdot \Lambda^{-1} \quad , \qquad (159)$$

bzw.

$$\left(L^{-1}\right)_{ki} = \sum_{j=1}^{n} f_{ij} \cdot L_{jk} \cdot \frac{1}{\lambda_k} \quad . \qquad (160)$$

Die Matrix L^{-1} transformiert die inneren Koordinaten, bzw. die Symmetriekoordinaten, auf Normalkoordinaten

bzw.
$$R = L \cdot Q \quad , \qquad (161)$$
$$S = L^U \cdot Q \quad .$$

Wenn man nun wieder die kurvilinearen Koordinaten betrachtet, so ist auch diese Transformation nichtlinear, entsprechend der nichtlinearen Transformation (145), Es gilt

$$\mathcal{R}_k = \sum_r L_{k,r} Q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} L_{k,r,s} Q_r Q_s + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} L_{k,r,s,t} Q_r Q_s Q_t + \dots \quad . \qquad (162)$$

Die Bestimmung der Elemente des $\underline{L}$-Tensors

$$\mathcal{R} = \underline{L} \cdot Q \qquad (163)$$

soll im nächsten Kapitel erfolgen. Zunächst müssen nun noch einige Konstanten im Hamiltonoperator abgeleitet werden. Zur Bestimmung der Corioliskonstanten ζ der Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung benötigt man zunächst die C-Matrix. Sie lautet (siehe z.B. / 45 /)

$$C_{i,j}^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{M_k} \cdot \left(\vec{b}_{i,k} \times \vec{b}_{j,k} \right)_\alpha \qquad (164)$$

mit $\alpha = x,y,z$, bzw. $\alpha = A,B,C$.

Dabei ist $\vec{b}_{i,k} = B^{pa}_{i,\alpha k}$, wobei "pa" die Transformation auf Hauptachsen bezeichnet. Die ζ ergeben sich dann zu

$$\zeta_{i,j}^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \left(L^{-1}\right)^T_{k,i} C^{(\alpha)}_{k,l} \left(L^{-1}\right)^T_{l,j} \quad , \qquad (165)$$

oder kurz

$$\zeta^{(\alpha)} = L^{-1} C^{(\alpha)} \left(L^{-1}\right)^T \quad .$$

Wenn man die Koeffizienten ℓ der Transformation von massegewichteten kartesischen Verschiebungskoordinaten auf Normalkoordinaten (siehe Kapitel B 4.6.3.) verwendet,

$$\sqrt{M_j} \cdot \Delta\alpha_j = \sum_{k=1}^{n} \ell_{\alpha j,k} \cdot Q_k \quad , \qquad (166)$$

so kann man die Corioliskonstanten auch schreiben als

$$\left\{^{(\alpha)}_{ij}\right. = \sum_{\beta,\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{k=1}^{n} l_{\beta k,i} \cdot l_{\gamma k,j} \quad . \qquad (167)$$

Dabei ist $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ der antisymmetrische Einheitstensor, d.h. $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = +1$ für $(\alpha,\beta,\gamma)=(x,y,z)$ und zyklisch, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -1$ für $(\alpha,\beta,\gamma)=(y,x,z)$ und zyklisch, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = 0$ sonst.
Aus den Gleichungen (166,167) kann man leicht folgende nützlichen Beziehungen für $\left\{\right.$ ableiten :

$$\left\{^{(\alpha)}_{ii}\right. = 0 \quad ,$$
$$\left\{^{(\alpha)}_{ij}\right. = - \left\{^{(\alpha)}_{ji}\right. \quad ,$$
$$\left\{^{(z)}_{k1,k2}\right. = 1 \quad ,$$
$$\left\{^{(x)}_{k1,k2}\right. = \left\{^{(y)}_{k1,k2}\right. = 0 \quad ,$$

wobei k1 und k2 entartete Koordinaten bezeichnen und z als Figurenachse angenommen ist.
Zur Berechnung der Ableitungen des Trägheitstensors nach den Normalkoordinaten

$$a^{(\alpha\beta)}_{i} = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_i} \qquad (168)$$

benötigt man zunächst die Y-Matrix. Es ist

$$Y^{(\alpha\alpha)}_{ij} = 2 \cdot \sum_{k=1}^{N} \left(\beta_k \cdot B^{pa}_{j,\beta k} + \gamma_k \cdot B^{pa}_{j,\gamma k} \right)$$

und (169)

$$Y^{(\alpha\beta)}_{ij} = - \sum_{k=1}^{N} \left(\beta_k \cdot B^{pa}_{j,\alpha k} + \alpha_k \cdot B^{pa}_{j,\beta k} \right) .$$

Damit erhält man

$$a^{(\alpha\beta)}_{i} = \sum_{j=1}^{n} Y^{(\alpha\beta)}_{ij} \cdot \left(L^{-1} \right)^{T}_{ji} \quad . \qquad (170)$$

4.6.3. Transformation der anharmonischen Potentialkonstanten

Nun bleibt noch die Transformation der Kraftkonstanten in inneren Koordinaten auf Normalkoordinaten übrig. Die Transformation von kartesischen Koordinaten auf Normalkoordinaten ist in Strenge linear. Es ist

$$\alpha_j = \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{M_j}} \cdot l_{\alpha j,k} \cdot Q_k \quad , \qquad (171)$$

wobei die l-Matrix gegeben ist durch

$$l_{\alpha j,k} = \sum_{l=1}^{n} \frac{1}{\sqrt{M_j}} \cdot B_{l,\alpha j} \cdot \left(L^{-1}\right)^{T}_{l,k} \quad . \qquad (172)$$

Wenn man das in die nichtlineare Transformation von kartesischen auf kurvilineare innere Koordinaten (siehe Kapitel B 4.6.1.,Gleichung(145)) einsetzt, so erhält man durch Koeffizientenvergleich die Elemente des $\underline{L}$-Tensors für die nichtlineare Transformation von kurvilinearen inneren Koordinaten auf Normalkoordinaten (siehe Kapitel B 4.6.2., Gleichung(162)). Da jedoch die resultierenden Formeln sehr kompliziert sind, soll hier ein anderer Weg eingeschlagen werden. Hoy,Mills,Strey / 44 / definierten Vektoren $\vec{P}_{i,r}$, welche die Ableitungen der Bindungsabstände $\vec{r}_i = (\vec{r}_b - \vec{r}_a)$ zwischen den Atomen a und b nach den Normalkoordinaten Q_r darstellen,

$$\vec{P}_{i,r} = \frac{\partial (\vec{r}_b - \vec{r}_a)}{\partial Q_r} = \left(\frac{l_{\alpha b,r}}{\sqrt{M_b}} - \frac{l_{\alpha a,r}}{\sqrt{M_a}} \right) . \qquad (173)$$

Außerdem stellten sie fest, daß man die Elemente des $\underline{L}$-Tensors von höherer Ordnung rekursiv aus denen niedrigerer Ordnung bestimmen kann.
Entsprechend den 5 Typen von inneren Koordinaten (siehe Kapitel B 4.6., a bis e) erhält man folgende Beziehungen :

a) Streckschwingung $\mathcal{R}_i$

Mit der Abkürzung $\vec{e}_i = \frac{\vec{r}_i}{r_i} = \frac{\vec{r}_b - \vec{r}_a}{|\vec{r}_b - \vec{r}_a|}$

folgt

$$L^i_r = \frac{\partial \mathcal{R}_i}{\partial Q_r} = \vec{e}_i \cdot \vec{P}_{i,r} \quad , \qquad (174a)$$

$$L^i_{r,s} = \frac{\partial^2 \mathcal{R}_i}{\partial Q_r \partial Q_s} = \frac{1}{r_i} \cdot \left(\vec{P}_{i,r} \cdot \vec{P}_{i,s} - L^i_r \cdot L^i_s \right) \quad , \qquad (174b)$$

$$L^i_{r,s,t} = \frac{\partial^3 \mathcal{R}_i}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = -\frac{1}{r_i} \cdot \left(L^i_r \cdot L^i_{s,t} + L^i_s \cdot L^i_{r,t} + L^i_t \cdot L^i_{r,s} \right) . \qquad (174c)$$

b) Winkelschwingung zweier kollinearer Bindungen $\mathcal{R}_{ijx}$

Wenn x=1,2 die beiden miteinander entarteten Schwingungen bezeichnet und $\vec{e}_{ijx}$ die in Gleichung (138) definierten Einheitsvektoren, so erhält man

$$L^{ijx}_r = \frac{\partial \mathcal{R}_{ijx}}{\partial Q_r} = \frac{\vec{e}_{ijx}}{r_i \cdot r_j} \cdot \left(\vec{P}_{i,r} \times \vec{r}_i + \vec{r}_i \times \vec{P}_{j,r} \right) \quad , \qquad (175a)$$

$$L^{ijx}_{r,s} = \frac{\partial^2 \mathcal{R}_{ijx}}{\partial Q_r \partial Q_s} = \frac{\vec{e}_{ijx}}{r_i \cdot r_j} \cdot \left(\vec{P}_{i,r} \times \vec{P}_{j,s} + \vec{P}_{i,s} \times \vec{P}_{j,r} \right) - L^{ijx}_r \cdot \left(\frac{L^i_s}{r_i} + \frac{L^j_s}{r_j} \right) - L^{ijx}_s \cdot \left(\frac{L^i_r}{r_i} + \frac{L^j_r}{r_j} \right) \quad , \qquad (175b)$$

$$L^{ijx}_{r,s,t} = \frac{\partial^3 \mathcal{R}_{ijx}}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = -\sum_{(r,s,t)} \left\{ L^{ijx}_{s,t} \left(\frac{L^i_r}{r_i} + \frac{L^j_r}{r_j} \right) + L^{ijx}_r \left[\frac{L^i_s \cdot L^j_t}{r_i \cdot r_j} + \frac{L^i_t L^j_s}{r_i \cdot r_j} + \frac{L^i_{s,t}}{r_i} + \frac{L^j_{s,t}}{r_j} \right] \right\} , \qquad (175c)$$

wobei das Symbol $\sum_{(r,s,t)}$ drei Summanden bedeuten soll, bei denen die Indizes r,s,t jeweils zyklisch vertauscht sind.

c) Winkelschwingung bei nicht kollinearen Bindungen $\mathcal{R}_{ij}$

Mit den Winkelfunktionen

$$\cos\gamma_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j \quad ,$$

$$\sin\gamma_{ij} = \sqrt{1-\cos^2\gamma_{ij}} \quad ,$$

$$\cot\gamma_{ij} = \frac{\cos\gamma_{ij}}{\sin\gamma_{ij}}$$

erhält man

$$L_r^{ij} = \frac{\partial \mathcal{R}_{ij}}{\partial Q_r} = \left(\frac{L_r^i}{r_i} + \frac{L_r^j}{r_j}\right)\cdot\cot\gamma_{ij} - \frac{1}{r_i r_j \sin\gamma_{ij}}\cdot\left(\vec{P}_{i,r}\cdot\vec{r}_j + \vec{r}_i\cdot\vec{P}_{j,r}\right) \quad , \qquad (176a)$$

$$L_{rs}^{ij} = \frac{\partial^2 \mathcal{R}_{ij}}{\partial Q_r \partial Q_s} = -L_r^{ij}L_s^{ij}\cot\gamma_{ij} - L_r^{ij}\left(\frac{L_s^i}{r_i}+\frac{L_s^j}{r_j}\right) - L_s^{ij}\left(\frac{L_r^i}{r_i}+\frac{L_r^j}{r_j}\right) \qquad (176b)$$
$$+\left(\frac{L_{rs}^i}{r_i}+\frac{L_{rs}^j}{r_j}\right)\cot\gamma_{ij} + \left(L_r^i L_s^j + L_s^i L_r^j\right)\cdot\frac{\cot\gamma_{ij}}{r_i r_j}$$
$$-\frac{1}{r_i r_j \sin\gamma_{ij}}\cdot\left(\vec{P}_{i,r}\cdot\vec{P}_{j,s} + \vec{P}_{i,s}\cdot\vec{P}_{j,r}\right) \quad ,$$

$$L_{rst}^{ij} = \frac{\partial^3 \mathcal{R}_{ij}}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = L_r^{ij}L_s^{ij}L_t^{ij} - \qquad (176c)$$
$$-\sum_{(r,s,t)}\left\{\left(\frac{L_r^i}{r_i}+\frac{L_r^j}{r_j}\right)\left(L_{st}^{ij} + L_s^{ij}L_t^{ij}\cot\gamma_{ij}\right)\right.$$
$$+L_r^{ij}\left[L_{st}^{ij}\cot\gamma_{ij} + \frac{L_s^i L_t^j}{r_i r_j} + \frac{L_t^i L_s^j}{r_i r_j} + \frac{L_{s,t}^i}{r_i} + \frac{L_{s,t}^j}{r_j}\right]$$
$$\left.+\left(\frac{L_r^i}{r_i}-\frac{L_r^j}{r_j}\right)\left(\frac{L_{st}^i}{r_i}-\frac{L_{st}^j}{r_j}\right)\cdot\cot\gamma_{ij}\right\} \quad .$$

d) Schwingungen aus der Ebene durch drei komplanare Bindungen $\mathcal{R}_{ijk}$

$$L^{ijk}_{\tau} = \frac{\partial \mathcal{R}_{ijk}}{\partial Q_\tau} = \frac{1}{r_i r_j r_k}\cdot\left(\vec{P}_{i,\tau}\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k)+\vec{r}_i\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k)+\vec{r}_i\cdot(\vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau})\right), \qquad (177a)$$

$$L^{ijk}_{\tau\sigma} = \frac{\partial^2 \mathcal{R}_{ijk}}{\partial Q_\tau \partial Q_\sigma} = -L^{ijk}_{\tau}\cdot\left(\frac{L^{i}_{\sigma}}{r_i}+\frac{L^{j}_{\sigma}}{r_j}+\frac{L^{k}_{\sigma}}{r_k}\right)-L^{ijk}_{\sigma}\cdot\left(\frac{L^{i}_{\tau}}{r_i}+\frac{L^{j}_{\tau}}{r_j}+\frac{L^{k}_{\tau}}{r_k}\right) \qquad (177b)$$
$$+\frac{1}{r_i r_j r_k}\cdot\Big[\vec{r}_i\cdot\left(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{P}_{k,\sigma}+\vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{P}_{k,\tau}\right)$$
$$+\vec{r}_j\cdot\left(\vec{P}_{k,\tau}\times\vec{P}_{i,\sigma}+\vec{P}_{k,\sigma}\times\vec{P}_{i,\tau}\right)+\vec{r}_k\cdot\left(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{P}_{j,\sigma}+\vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{P}_{j,\tau}\right)\Big],$$

$$L^{ijk}_{\tau\sigma t} = \frac{\partial^3 \mathcal{R}_{ijk}}{\partial Q_\tau \partial Q_\sigma \partial Q_t} \qquad (177c)$$
$$=\sum_{(\tau,\sigma,t)}\Bigg\{\frac{\vec{P}_{i,\tau}}{r_i r_j r_k}\cdot\left(\vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{P}_{k,t}+\vec{P}_{j,t}\times\vec{P}_{k,\sigma}\right)-L^{ijk}_{\tau\sigma}\cdot\left(\frac{L^{i}_{t}}{r_i}+\frac{L^{j}_{t}}{r_j}+\frac{L^{k}_{t}}{r_k}\right)$$
$$-L^{ijk}_{\tau}\Bigg[\frac{L^{i}_{\sigma t}}{r_i}+\frac{L^{j}_{\sigma t}}{r_j}+\frac{L^{k}_{\sigma t}}{r_k}-\frac{L^{i}_{\sigma}L^{i}_{t}}{r_i^2}-\frac{L^{j}_{\sigma}L^{j}_{t}}{r_j^2}-\frac{L^{k}_{\sigma}L^{k}_{t}}{r_k^2}$$
$$+\left(\frac{L^{i}_{\sigma}}{r_i}+\frac{L^{j}_{\sigma}}{r_j}+\frac{L^{k}_{\sigma}}{r_k}\right)\cdot\left(\frac{L^{i}_{t}}{r_i}+\frac{L^{j}_{t}}{r_j}+\frac{L^{k}_{t}}{r_k}\right)\Bigg]\Bigg\}.$$

e) Innere Torsion einer Bindung $\mathcal{R}_\tau$

In der Arbeit von Hoy,Mills,Strey / 44 / sind die Elemente des L-Tensors für die Torsion nur für den Spezialfall eines ebenen cis- oder trans-Moleküls ($\tau_e = 0^\circ$ oder $\tau_e = 180^\circ$) angegeben. Die allgemeinen Ausdrücke sind wesentlich komplizierter.

Man muß zunächst zwei Fälle unterscheiden:

1. i) $\mathcal{Y}_\tau = \text{sign} \cdot \arcsin(x)$ für $\tau_e = 0^\circ$ (cis), $\cos\tau_e = +1$;
$\tau_e = 180^\circ$ (trans), $\cos\tau_e = -1$;

ii) $\mathcal{Y}_\tau = \text{sign} \cdot \arcsin(x) - \tau_e$ für $-90^\circ < \tau_e < +90^\circ$ $(\tau_e \neq 0^\circ)$,
$\cos\tau_e > 0$;

iii) $\mathcal{Y}_\tau = \text{sign} \cdot \arcsin(x) - \tau_e + \pi$ für $+90^\circ < \tau_e < +270^\circ$ $(\tau_e \neq 180^\circ)$,
$\cos\tau_e < 0$.

In diesem ersten Fall ist sign das Vorzeichen von $\cos\tau_e$, und es ist

$$x = \frac{\mathcal{Y}_{ijk}}{\sin\gamma_{ij} \cdot \sin\gamma_{jk}} = \frac{\vec{r}_i \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k)}{r_i r_j r_k \sin\gamma_{ij} \sin\gamma_{jk}} \quad . \qquad (178a)$$

2. i) $\mathcal{Y}_\tau = \text{sign} \cdot \arccos(x) - \tau_e$ für $\tau_e = +90^\circ$, $\sin\tau_e = +1$;

ii) $\mathcal{Y}_\tau = \text{sign} \cdot \arccos(x) - \tau_e - \pi$ für $\tau_e = -90^\circ$, $\sin\tau_e = -1$.

In diesem Fall ist sign das Vorzeichen von $\sin\tau_e$, und es ist

$$x = \frac{\mathcal{Y}_{ijjk}}{\sin\gamma_{ij} \sin\gamma_{jk}} = \frac{(\vec{r}_i \times \vec{r}_j) \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k)}{r_i r_j^2 r_k \sin\gamma_{ij} \sin\gamma_{jk}} \quad . \qquad (178b)$$

Dabei ist $\mathcal{Y}_{ijjk}$ eine fiktive innere Koordinate, welche der Koordinate $\mathcal{Y}_{ijk}$ ähnelt.

Für die Elemente des $\underline{L}$-Tensors erhält man allgemein

$$L^\tau_r = \frac{\partial \mathcal{Y}_\tau}{\partial Q_r} = \text{sign} \cdot \frac{x_r}{z} \quad , \qquad (179a)$$

$$L^\tau_{rs} = \frac{\partial \mathcal{Y}_\tau}{\partial Q_r \partial Q_s} = \text{sign} \cdot \left\{ \frac{x_{rs}}{z} + \frac{x \cdot x_r \cdot x_s}{z^3} \right\} \quad , \qquad (179b)$$

$$L^\tau_{rst} = \frac{\partial \mathcal{Y}_\tau}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} = \text{sign} \cdot \left\{ \frac{x_{rst}}{z} + \frac{x}{z^3} \cdot \left(x_{rs} \cdot x_t + x_{rt} \cdot x_s + x_{st} \cdot x_r \right) + \frac{1 + 2x^2}{z^5} \cdot x_r \cdot x_s \cdot x_t \right\} \quad , \qquad (179c)$$

mit $z = \sqrt{1 - x^2}$,

wobei für den ersten Fall $x=\cos\tau$, für den zweiten Fall aber $x=\sin\tau$ ist. Die Größen x_r, x_{rs}, x_{rst} usw. sind die entsprechenden Ableitungen von x. Man erhält dafür allgemein

$$x_r = \frac{L^x_r}{\sin\gamma_{ij}\sin\gamma_{jk}} - x\cdot\left(L^{ij}_r\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_r\cdot\cot\gamma_{jk}\right) , \qquad (180a)$$

$$x_{rs} = \frac{1}{\sin\gamma_{ij}\sin\gamma_{jk}}\cdot\Big[L^x_{rs} - L^x_r\cdot\left(L^{ij}_s\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_s\cot\gamma_{jk}\right) - L^x_s\left(L^{ij}_r\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_r\cdot\cot\gamma_{jk}\right)\Big] \qquad (180b)$$
$$+ x\cdot\Big[\left(\frac{L^{ij}_r L^{ij}_s}{\sin^2\gamma_{ij}} + \frac{L^{jk}_r L^{jk}_s}{\sin^2\gamma_{jk}}\right) - \left(L^{ij}_{rs}\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_{rs}\cdot\cot\gamma_{jk}\right) + \left(L^{ij}_r\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_r\cdot\cot\gamma_{jk}\right)\left(L^{ij}_s\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_s\cot\gamma_{jk}\right)\Big] ,$$

$$x_{rst} = \frac{L^x_{rst}}{\sin\gamma_{ij}\sin\gamma_{jk}} - x\cdot\Big[\left(L^{ij}_{rst}\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_{rst}\cdot\cot\gamma_{jk}\right) \qquad (180c)$$
$$+ 2\cdot\left(\frac{L^{ij}_r L^{ij}_s L^{ij}_t}{\sin^2\gamma_{ij}}\cot\gamma_{ij} + \frac{L^{jk}_r L^{jk}_s L^{jk}_t}{\sin^2\gamma_{jk}}\cot\gamma_{jk}\right)$$
$$+ \left(L^{ij}_r\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_r\cdot\cot\gamma_{jk}\right)\left(L^{ij}_s\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_s\cdot\cot\gamma_{jk}\right)\left(L^{ij}_t\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_t\cot\gamma_{jk}\right)\Big]$$
$$+ \sum_{(r,s,t)}\frac{L^x_r}{\sin\gamma_{ij}\sin\gamma_{jk}}\cdot\Big[\frac{L^{ij}_s L^{ij}_t}{\sin^2\gamma_{ij}} + \frac{L^{jk}_s L^{jk}_t}{\sin^2\gamma_{jk}} - L^{ij}_{st}\cdot\cot\gamma_{ij} - L^{jk}_{st}\cdot\cot\gamma_{jk}$$
$$+ \left(L^{ij}_s\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_s\cot\gamma_{jk}\right)\left(L^{ij}_t\cdot\cot\gamma_{ij} + L^{jk}_t\cdot\cot\gamma_{jk}\right)\Big] .$$

In diesen Formeln kommen noch Größen L^x vor. Für den ersten Fall ist $L^x = L^{ijk}$, für den zweiten Fall ist $L^x = L^{ijjk}$. Bei der Bestimmung der Elemente von L^{ijk} in / 44 / wurde berücksichtigt, daß die drei Bindungen komplanar sind. Da dies nun nicht mehr der Fall ist, muß die "out of plane ben-

ding"-Koordinate verallgemeinert werden, wodurch sich zusätzliche Glieder ergeben.
Zur Abkürzung soll noch das Symbol $\sum_{\ell}$ eingeführt werden. Es stellt die drei bzw. vier Summanden dar mit den Indizes ℓ=i,j,k (1.Fall), bzw. ℓ=i,j,j,k (2.Fall). Es ist dann

$$\mathcal{R}_{ijk} = \frac{\vec{r}_i \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k)}{r_i\, r_j\, r_k} \qquad (181a)$$

$$L_{\tau}^{ijk} = \frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left[\vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\tau}) \right] - \mathcal{R}_{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) \qquad (181b)$$

$$\begin{aligned} L_{\tau\sigma}^{ijk} = & -\frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) \cdot \left[\vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\tau}) \right] \\ & + \frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left[\vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{P}_{j,\sigma} \times \vec{r}_k + \vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\sigma}) + \vec{P}_{i,\sigma} \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{r}_k + \vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\tau}) \right. \\ & \left. + \vec{r}_i \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{P}_{k,\sigma} + \vec{P}_{j,\sigma} \times \vec{P}_{k,\tau}) \right] \\ & - L_{\sigma}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) - \mathcal{R}_{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) + \mathcal{R}_{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell} L_{\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}^2} \right) \end{aligned} \qquad (181c)$$

$$\begin{aligned} L_{\tau,\sigma t}^{ijk} = & \frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left[\left(\sum_{\ell} \frac{L_{\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) \left(\sum_{\ell} \frac{L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) - \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\sigma t}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) + \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\sigma}^{\ell} L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}^2} \right) \right] \cdot \\ & \cdot \left[\vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{r}_j \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{r}_k) + \vec{r}_i \cdot (\vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\tau}) \right] \\ & - \frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) \cdot \left[\vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{P}_{j,\sigma} \times \vec{r}_k + \vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\sigma}) + \vec{P}_{i,\sigma} \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{r}_k + \vec{r}_j \times \vec{P}_{k,\tau}) \right. \\ & \left. + \vec{r}_i \cdot (\vec{P}_{j,\tau} \times \vec{P}_{k,\sigma} + \vec{P}_{j,\sigma} \times \vec{P}_{k,\tau}) \right] \\ & + \frac{1}{r_i r_j r_k} \cdot \left(\sum_{(\tau,\sigma,t)} \vec{P}_{i,\tau} \cdot (\vec{P}_{j,\sigma} \times \vec{P}_{k,t} + \vec{P}_{j,t} \times \vec{P}_{k,\sigma}) \right) + L_{\sigma}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell} L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}^2} \right) \\ & - L_{\sigma}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau t}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) + L_{t}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell} L_{\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}^2} \right) - L_{t}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) - L_{\sigma t}^{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) \\ & - \mathcal{R}_{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau\sigma t}^{\ell}}{r_{\ell}} \right) + \mathcal{R}_{ijk} \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau\sigma}^{\ell} L_{t}^{\ell} + L_{\sigma t}^{\ell} L_{\tau}^{\ell} + L_{\tau t}^{\ell} L_{\sigma}^{\ell}}{r_{\ell}^2} \right) \\ & - \mathcal{R}_{ijk} \cdot 2 \cdot \left(\sum_{\ell} \frac{L_{\tau}^{\ell} L_{\sigma}^{\ell} L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}^3} \right) . \end{aligned} \qquad (181d)$$

Für die fiktive innere Koordinate $\mathcal{Я}_{ijjk}$ erhält man

$$\mathcal{Я}_{ijjk} = \frac{(\vec{r}_i \times \vec{r}_j)\cdot(\vec{r}_j \times \vec{r}_k)}{r_i\, r_j^2\, r_k} \qquad (182a)$$

$$L_\tau^{ijjk} = \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] - \mathcal{Я}_{ijjk}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_\tau^l}{r_l}\Big) \qquad (182b)$$

$$\begin{aligned} L_{\tau\sigma}^{ijjk} = {} & -\frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_\sigma^l}{r_l}\Big)\cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) \\ & + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] \qquad (182c) \\ & + \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{P}_{j,\sigma} + \vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) \\ & + (\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\sigma}) \\ & + (\vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\sigma})\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau}) \\ & + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{P}_{k,\sigma} + \vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] \\ & - L_\sigma^{ijjk}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_\tau^l}{r_l}\Big) - \mathcal{Я}_{ijjk}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_{\tau\sigma}^l}{r_l}\Big) + \mathcal{Я}_{ijjk}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_\tau^l L_\sigma^l}{r_l^2}\Big) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{\tau\sigma t}^{ijjk} = {} & \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big[\Big(\sum_l \frac{L_\sigma^l}{r_l}\Big)\cdot\Big(\sum_l \frac{L_t^l}{r_l}\Big) - \Big(\sum_l \frac{L_{\sigma t}^l}{r_l}\Big) + \Big(\sum_l \frac{L_\sigma^l L_t^l}{r_l^2}\Big)\Big]\cdot \qquad (182d) \\ & \cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] \\ & - \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_\sigma^l}{r_l}\Big)\cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{P}_{j,t} + \vec{P}_{i,t}\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) \\ & + (\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{P}_{j,t}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,t}) \\ & + (\vec{P}_{i,t}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,t})\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau}) \\ & + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{P}_{k,t} + \vec{P}_{j,t}\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] \\ & - \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\Big(\sum_l \frac{L_t^l}{r_l}\Big)\cdot\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{P}_{j,\sigma} + \vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{r}_j\times\vec{r}_k) \\ & + (\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\sigma}) \\ & + (\vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\sigma})\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,\tau}) \\ & + (\vec{r}_i\times\vec{r}_j)\cdot(\vec{P}_{j,\tau}\times\vec{P}_{k,\sigma} + \vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{P}_{k,\tau})\Big] \\ & + \frac{1}{r_i r_j^2 r_k}\cdot\sum_{(\tau,\sigma,t)}\Big[(\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{P}_{j,\sigma} + \vec{P}_{i,\sigma}\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{P}_{j,t}\times\vec{r}_k + \vec{r}_j\times\vec{P}_{k,t}) \\ & + (\vec{P}_{i,\tau}\times\vec{r}_j + \vec{r}_i\times\vec{P}_{j,\tau})\cdot(\vec{P}_{j,\sigma}\times\vec{P}_{k,t} + \vec{P}_{j,t}\times\vec{P}_{k,\sigma})\Big] - \end{aligned}$$

$$-L_{\alpha}^{iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau t}^{\ell}}{r_{\ell}}\right)+L_{\alpha}^{iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau}^{\ell}L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}^{2}}\right)-L_{t}^{iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau\alpha}^{\ell}}{r_{\ell}}\right)+L_{t}^{iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau}^{\ell}L_{\alpha}^{\ell}}{r_{\ell}^{2}}\right)$$

$$-L_{\alpha t}^{iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau}^{\ell}}{r_{\ell}}\right)-\mathcal{R}_{\tau iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau\alpha t}^{\ell}}{r_{\ell}}\right)+\mathcal{R}_{\alpha iijk}\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau\alpha}^{\ell}L_{t}^{\ell}+L_{\alpha t}^{\ell}L_{\tau}^{\ell}+L_{\tau t}^{\ell}L_{\alpha}^{\ell}}{r_{\ell}^{2}}\right)$$

$$-\mathcal{R}_{tiijk}2\left(\sum_{\ell}\frac{L_{\tau}^{\ell}L_{\alpha}^{\ell}L_{t}^{\ell}}{r_{\ell}^{3}}\right).$$

Damit sind nun alle Elemente des $\underline{L}$-Tensors bis zur dritten Ordnung für die nichtlineare Transformation

$$\mathcal{R} = \underline{L}\cdot Q \qquad (183)$$

von kurvilinearen inneren Koordinaten auf Normalkoordinaten bekannt.

Wenn man statt der inneren Koordinaten $\mathcal{R}$ Symmetriekoordinaten $\mathcal{S}$ verwendet (siehe Kapitel B 4.6.1.), so hat man eine entsprechende Transformation

$$\mathcal{S} = \mathcal{L}\cdot Q \qquad (184)$$

mit einem modifizierten $\mathcal{L}$-Tensor

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{\tau}^{i} &= \sum_{j=1}^{n} U_{ij}\cdot L_{\tau}^{j}\,,\\ \mathcal{L}_{\tau\alpha}^{i} &= \sum_{j=1}^{n} U_{ij}\cdot L_{\tau\alpha}^{j}\,,\\ \mathcal{L}_{\tau\alpha t}^{i} &= \sum_{j=1}^{n} U_{ij}\cdot L_{\tau\alpha t}^{j}\,.\end{aligned} \qquad (185)$$

In vielen Rechnungen werden statt der Normalkoordinaten Q sogenannte dimensionslose Normalkoordinaten q verwendet. Sie ergeben sich durch die Transformation

$$q_{\tau} = \sqrt{\gamma_{\tau}}\cdot Q_{\tau} \qquad (186)$$

$$\text{mit}\quad \gamma_{\tau} = \frac{1}{\hbar}\cdot\sqrt{\lambda_{\tau}}\,,$$

wobei λ_r der zu Q_r gehörende Energie-Eigenwert ist (siehe

Kapitel B 4.6.2.,Gleichung(157)).
Die Koordinaten q_r haben den Vorteil, daß bei ihrer Verwendung alle Koeffizienten des Hamiltonoperators die Dimension einer Energie besitzen. Wenn man dann noch alle Koeffizienten durch $h \cdot c$ dividiert, so erhält man die Energie-Eigenwerte in den in der Schwingungs-Spektroskopie üblichen Einheiten cm^{-1}.
Verwendet man dimensionslose Normalkoordinaten, so gilt die Transformationsbeziehung

$$\mathcal{H}_i = \sum_{r=1}^{n} L_r^i \cdot q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s=1}^{n} L_{rs}^i \cdot q_r \cdot q_s + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t=1}^{n} L_{rst}^i \cdot q_r q_s q_t + \dots \qquad (187)$$

mit folgenden modifizierten Elementen des $\underline{L}$-Tensors:

$$L_r^i \longrightarrow \gamma_r^{-\frac{1}{2}} \cdot L_r^i \quad ,$$

$$L_{rs}^i \longrightarrow \gamma_r^{-\frac{1}{2}} \cdot \gamma_s^{-\frac{1}{2}} \cdot L_{rs}^i \quad ,$$

$$L_{rst}^i \longrightarrow \gamma_r^{-\frac{1}{2}} \cdot \gamma_s^{-\frac{1}{2}} \cdot \gamma_t^{-\frac{1}{2}} \cdot L_{rst}^i \quad .$$

Damit kann man nun die Transformation des Potentials auf dimensionslose Normalkoordinaten durchführen. Die Entwicklung von V nach Potenzen von q hat die Form

$$\frac{V(q)}{hc} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{n} \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t=1}^{n} \varphi_{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u=1}^{n} \varphi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots \qquad (188)$$

wobei ω_r die sogenannten harmonischen Wellenzahlen (in cm^{-1}) sind,

$$\omega_r = \frac{\sqrt{\lambda_r}}{2\pi c} \quad .$$

Setzt man nun die Transformationsbeziehung (187) in die Entwicklung des Potentials nach inneren Koordinaten ein (Ka-

pitel B 4.6.1.,Gleichung(144)) und vergleicht die Glieder mit Gleichung (188), so erhält man für die Potentialkonstanten φ (in cm^{-1}) in dimensionslosen Normalkoordinaten folgende Ausdrücke:

$$\varphi_{rs} = \omega_r \cdot \delta_{rs} = \sum_{i,j} f_{ij} L_r^i L_s^j \quad , \tag{189a}$$

$$\varphi_{rst} = \sum_{i,j,k} f_{ijk} L_r^i L_s^j L_t^k + \sum_{i,j} f_{ij} \left(L_{rs}^i L_t^j + L_{rt}^i L_s^j + L_{st}^i L_r^j \right), \tag{189b}$$

$$\varphi_{rstu} = \sum_{i,j,k,l} f_{ijkl} L_r^i L_s^j L_t^k L_u^l \tag{189c}$$

$$+ \sum_{i,j,k} f_{ijk} \left(L_{rs}^i L_t^j L_u^k + L_{rt}^i L_s^j L_u^k + L_{ru}^i L_s^j L_t^k + L_{st}^i L_r^j L_u^k + L_{su}^i L_r^j L_t^k + L_{tu}^i L_r^j L_s^k \right)$$

$$+ \sum_{i,j} f_{ij} \left(L_{rs}^i L_{tu}^j + L_{rt}^i L_{su}^j + L_{ru}^i L_{st}^j + L_{rst}^i L_u^j + L_{rsu}^i L_t^j + L_{rtu}^i L_s^j + L_{stu}^i L_r^j \right) .$$

Die harmonischen Potentialkonstanten sind definitionsgemäß diagonal. Bei den anderen kommen sukzessive Beiträge höherer Ordnung hinzu.

4.7. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen Moleküls (Störungsrechnung)

Der Hamiltonoperator des mehratomigen nichtlinearen Moleküls wurde in Kapitel B 4.2.,Gleichung (77) angegeben; der ihm ähnliche isomorphe Hamiltonoperator eines linearen Moleküls wurde in Kapitel B 4.5.,Gleichung (119) beschrieben. Gewöhnlich werden diese Hamiltonoperatoren auf dimensionslose Normalkoordinaten transformiert (siehe Kapitel B 4.6.3.) und durch $h \cdot c$ dividiert, sodaß die Konstanten und später auch die Energie-Eigenwerte die in der Schwingungs-Rotations-Spektroskopie übliche Einheit cm^{-1} besitzen. Wenn man dann noch das Schwingungspotential und den inversen effektiven Trägheitstensor nach den Normalkoordinaten entwickelt, so kann man die einzelnen Summanden im Hamiltonoperator nach Potenzen in q und $\hat{\Pi}$ ordnen (siehe Kapitel B 4.8. und B 4.9.). Terme $\hat{h}_{j,k}$, welche die Operatoren (q oder $\hat{p}$)$^j \cdot \hat{\Pi}^k$ enthalten, sind dann im Vergleich zur Elektronen-Energie von der Größenordnung $\varkappa^{\frac{j}{2}+k}$, wobei $\varkappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ der Entwicklungsparameter der Born-Oppenheimer-Näherung ist (siehe Kapitel B 1.). Die Energie der harmonischen Schwingung (Operator $\hat{h}_{2,0}$) ist damit von der Größenordnung $\varkappa^2$, die der starren Rotation (Operator $\hat{h}_{0,2}$) von der Ordnung $\varkappa^4$.
Entsprechend dem üblichen Vorgehen in der Störungstheorie muß man nun zunächst einen "ungestörten" Hamiltonoperator auswählen. Dazu bietet sich der Operator des mehratomigen harmonischen Oszillators/starren Rotators an; die zugehörigen Wellenfunktionen werden als Basisfunktionen verwendet. Wenn man nun den Hamiltonoperator mit geeignet gewählten unitären Matrizen multipliziert / 31,46 /,

$$\hat{\mathcal{H}}^{(n+1)} = U_n^{-1} \hat{\mathcal{H}}^{(n)} U_n \quad , \qquad (190)$$

so bewirkt jede dieser sogenannten Kontakt-Transformationen, daß die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}^{(n+1)}$ auf jeweils einer weiteren Nebendiagonalen verschwinden, während die Energie-Eigenwerte bei solchen Operationen unverändert bleiben. In der Praxis werden heute meistens zwei solche Transformationen ausgeführt.
Diese Kontakt-Transformationen entsprechen einer Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung, welche mit den im Anhang I angegebenen Formeln Korrekturglieder zu den Energiewerten nullter Ordnung liefert (siehe z.B. / 26,47,48 /). Dazu müssen Matrixelemente der Form

$$\langle v \mid \hat{h}_{j,k} \mid v \rangle$$

und

$$\frac{\langle v \mid \hat{h}_{j,k} \mid v' \rangle \langle v' \mid \hat{h}_{l,m} \mid v \rangle}{E_v - E_{v'}}$$

berechnet werden. Letztere ergeben Beiträge zur Energie vom Typ $\langle v \mid \hat{h}_{j+l-2,k+m} \mid v \rangle$ und $\langle v \mid \hat{h}_{j+l,k+m-1} \mid v \rangle$.
Ähnlich wie beim zweiatomigen Molekül (siehe Kapitel B 3.3.) entwickelt man auch bei mehratomigen Molekülen die Schwingungs-Rotations-Energie nach Potenzen der Quantenzahlen. Dabei kann man zunächst den Schwingungs- und den Rotationsanteil voneinander trennen,

$$E_{vib-rot} = G(v,l) + F_v(J,K) . \quad (191)$$

Der Schwingungsterm hängt nur von den Schwingungs-Quantenzahlen v_r und den Schwingungsdrehimpuls-Quantenzahlen l_t ab, welche jedoch für nicht-entartete Schwingungen identisch verschwinden. Es ist

$$G(v,l) = \sum_{r=1}^{n} \omega_r \left(v_r + \frac{d_r}{2}\right) + \sum_{r=1}^{n} \sum_{s=r}^{n} x_{rs} \left(v_r + \frac{d_r}{2}\right)\left(v_s + \frac{d_s}{2}\right) + \ldots + \sum_{t=1}^{n} \sum_{t'=t}^{n} g_{tt'} l_t \cdot l_{t'} + \ldots \quad (192)$$

wobei d_r den Entartungsgrad der Schwingung ω_r bezeichnet. Der Rotationsterm hängt von der Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses ab und von der zusätzlichen inneren Quantenzahl K, welche zusammen mit J den Rotationszustand des Moleküls eindeutig beschreibt. Diese Quantenzahl hat in vielen Fällen keine anschauliche Bedeutung mehr. Es ist für die meisten Fälle auch unmöglich, eine allgemeine Formel für $F_v(J,K)$ anzugeben; sie hängt ihrerseits von J und von der Form des Moleküls ab.
Für ein nichtlineares Molekül kann man z.B. schreiben / 31 /

$$F_v(J,K) = \frac{A_v + C_v}{2} \cdot J(J+1) + \frac{A_v - C_v}{2} \cdot f_v(J,K,A_v,B_v,C_v) + \ldots ; \quad (193)$$

für ein lineares Molekül hat man

$$F_v(J,k) = B_v \cdot \left[J(J+1) - k^2 \right] \quad (194)$$

$$\text{mit} \quad k = \sum_{t=1}^{n} l_t \; .$$

Die Rotationskonstanten ihrerseits hängen vom Schwingungszustand ab. Man schreibt daher

$$B_v = B_e - \sum_{r=1}^{n} \alpha_r^{(B)} \cdot \left(v_r + \frac{d_r}{2} \right) + \ldots \; . \quad (195)$$

In manchen Fällen muß man noch zusätzlich Außerdiagonalelemente berücksichtigen, vor allem solche, die eine Aufspaltung von entarteten Energiewerten bewirken. Wenn man sich bei der Betrachtung der spektroskopischen Konstanten auf Beiträge zur Energie bis zur Größenordnung κ^6 beschränkt, so muß man im wesentlichen folgende Koeffizienten bestimmen / 26 / :

Spektroskopische Konstanten		zugehörige Quantenzahlen	Größenordnung
ω_r	harmonische Wellenzahl	$\left(v_r + \frac{d_r}{2}\right)$	κ^2
x_{rs}	Anharmonizitätskonstante	$\left(v_r + \frac{d_r}{2}\right)\left(v_s + \frac{d_s}{2}\right)$	κ^4
$g_{tt'}$	Anharmonizitätskonstante	$l_t\, l_{t'}$	κ^4
$\tau_{tt'}$	Schwingungs-l-Typ-Verdoppelungs-Konstante	Außerdiagonalelement $\Delta l_t = +2, \Delta l_{t'} = -2$	κ^4
X_e, Y_e, Z_e	Rotationskonstanten für asymmetrische Kreisel	$\hat{J}_X^2, \hat{J}_Y^2, \hat{J}_Z^2$	κ^4
X_e, Z_e	Rotationskonstanten für symmetrische Kreisel	$K^2,\ J(J+1) - K^2$	κ^4
$\zeta_{rs}^{(X)}$	Corioliskonstante für asym. Kreisel und für X-,Y-Achse des symm. Kreisels	Außerdiagonalelement $\Delta v_r = +1, \Delta v_s = -1, \Delta k = 1$	κ^4
$\zeta_{tt'}^{(Z)}$	Corioliskonstante für Z-Achse des symm. Kreisels	$-2k\, l_t$	κ^4
$\alpha_r^{(X)}, \alpha_r^{(Y)}, \alpha_r^{(Z)}$	Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten für asym. Kreisel	$J_X^2 \left(v_r + \frac{d_r}{2}\right), \ldots$	κ^6
$\alpha_r^{(X)}, \alpha_r^{(Y)}$	Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten für symm. Kreisel	$K^2 \left(v_r + \frac{d_r}{2}\right)$	κ^6
$\alpha_r^{(Z)}$	Schwingungskorrektur der Rotationskonstante Z für symm. Kreisel	$-2k\, l_t \left(v_r + \frac{d_r}{2}\right)$	κ^6
q_t	Rotations-l-Typ-Verdoppelungskonstante	Außerdiagonalelement $\Delta l_t = +2, \Delta k = +2$	κ^6
r_t	Rotations-l-Typ-Verdoppelungskonstante	Außerdiagonalelement $\Delta l_t = +2, \Delta k = -1$	κ^6

Bei manchen Molekülen treten Resonanzen zwischen verschiedenen Schwingungen auf, sodaß man noch weitere Außerdiagonalelemente des effektiven Hamiltonoperators berücksichtigen muß. Die endgültigen Energiewerte erhält man dann aus der Beziehung

$$\begin{vmatrix} E_i^{(0)} - E & w_{ij} \\ w_{ij}^* & E_j^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (196)$$

zu

$$E_{i/j} = \frac{1}{2}\left(E_i^{(0)} + E_j^{(0)}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}\right)^2 + 4\cdot|w_{ij}|^2} \qquad (197)$$

wobei w_{ij} der Wechselwirkungsterm ist.
Im Rahmen dieser Arbeit sind die wichtigsten auftretenden Resonanzen:

a) die Darling-Dennison-Resonanz γ_D / 49 / für das Wasser, zwischen Schwingungen mit $(v_1 \geq 2, v_2, v_3)$ und (v_1-2, v_2, v_3+2);
b) die Fermi-Resonanz γ_F / 50 / für das Wasser, zwischen Schwingungen mit $(v_1 \geq 1, v_2, v_3)$ und (v_1-1, v_2+2, v_3);
c) die Douglas-Sharma-Resonanz γ_S / 51 / für das HCN, zwischen Schwingungen mit $(v_1 \geq 3, v_2^{\ell_2}, v_3)$ und $(v_1-3, v_2^{\ell_2}, v_3+2)$. Dieser Resonanzterm ergibt sich jedoch erst in einer Störungsrechnung dritter Ordnung / 31 /.

Wenn man nun alle diese Entwicklungskoeffizienten der Energie mit den entsprechenden Matrixelementen des effektiven Hamiltonoperators vergleicht, so erhält man Formeln für die spektroskopischen Konstanten in Abhängigkeit von den Konstanten des Hamiltonoperators. Die wichtigsten Beziehungen sind im Anhang VI aufgeführt.

4.8. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen nichtlinearen Moleküls (Variationsrechnung)

Der Hamiltonoperator für ein mehratomiges nichtlineares Molekül wurde in Kapitel B 4.2.,Gleichung(77) angegeben. Gewöhnlich wird der Hamiltonoperator auf dimensionslose Normalkoordinaten q transformiert und durch $h \cdot c$ dividiert (siehe Kapitel B 4.6.3.). Außerdem entwickelt man noch das Schwingungs-Potential nach den Normalkoordinaten (Kapitel B 4.6.3., Gleichung(188)) und ebenso den inversen effektiven Trägheitstensor / 33 /

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(e)} + \sum_{i=1}^{n} \mu_{\alpha\beta}^{(i)} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} \mu_{\alpha\beta}^{(i,j)} q_i q_j + \dots \qquad (198)$$

mit

$$\mu_{\alpha\beta}^{(e)} = \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^{(e)}} \cdot \delta_{\alpha\beta} \,, \qquad (198a)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(i)} = \left[\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_i}\right]_e = -\frac{a_i^{(\alpha\beta)}}{I_{\alpha\alpha}^{(e)} I_{\beta\beta}^{(e)}} \cdot \gamma_i^{-\frac{1}{2}} \,, \qquad (198b)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(i,j)} = \left[\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_i \partial q_j}\right] = \frac{3}{4} \sum_{\xi=X,Y,Z} \frac{\left(a_i^{(\alpha\xi)} a_j^{(\beta\xi)} + a_i^{(\beta\xi)} a_j^{(\alpha\xi)}\right)}{I_{\alpha\alpha}^{(e)} I_{\beta\beta}^{(e)} I_{\xi\xi}^{(e)}} \left(\gamma_i \gamma_j\right)^{-\frac{1}{2}} \,, \qquad (198c)$$

wobei $a_i^{(\alpha\beta)} = \left[\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_i}\right]_e$ die in Kapitel B 4.6.2. berechneten Konstanten sind.

Da diese beiden Entwicklungen nur für hinreichend kleine q konvergieren, gelten alle künftigen Überlegungen nur noch für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage.

Den Hamiltonoperator kann man nun als unendliche Summe schreiben

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}}{hc} = \sum_{l=2}^{\infty} \hat{\mathcal{H}}_l \quad , \qquad (199)$$

wobei jeder Term bezüglich der Elektronen-Energie von der Größenordnung $\varkappa^l$ sein soll, wenn $\varkappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ der Parameter der Born-Oppenheimer-Näherung ist. Wenn man noch jeden Term nach Potenzen von $\hat{\Pi} = \frac{\hbar}{i}\hat{\ell}$ ordnet, so kann man den Hamiltonoperator in einer Tabelle anordnen / 47,52 / :

	$\hat{\ell}^0$	$\hat{\ell}^1$	$\hat{\ell}^2$
$\varkappa^2$	$\hat{h}_{2,0}$	0	0
$\varkappa^3$	$\hat{h}_{3,0}$	0	0
$\varkappa^4$	$\hat{h}_{4,0}$	$\hat{h}_{2,1}$	$\hat{h}_{0,2}$
$\varkappa^5$	$\hat{h}_{5,0}$	$\hat{h}_{3,1}$	$\hat{h}_{1,2}$
$\varkappa^6$	$\hat{h}_{6,0}$	$\hat{h}_{4,1}$	$\hat{h}_{2,2}$
	⋮	⋮	⋮

Dabei ist die Größenordnung jedes Terms gegeben durch $\varkappa^{j+2k}$ wenn $\hat{h}_{j,k}$ die Operatoren (q oder $\hat{p}$) $^j\hat{\ell}^k$ enthält.
Die verschiedenen Terme $\hat{\mathcal{H}}_l$ des Hamiltonoperators lauten :

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \omega_i \left(\hat{p}_i^2 + q_i^2\right) \quad , \qquad (200a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_3 = \frac{1}{6}\sum_{i,j,k} \varphi_{ijk}\, q_i q_j q_k \quad , \qquad (200b)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_4 = \frac{1}{24}\sum_{i,j,k,l} \varphi_{ijkl}\, q_i q_j q_k q_l \qquad (200c)$$

$$+ \sum_{\alpha} \chi_e^{(\alpha)} \left(\hat{\pi}_\alpha^2 + 2i\hat{\ell}_\alpha \hat{\pi}_\alpha - \hat{\ell}_\alpha^2\right) \quad ,$$

$$\hat{\mathcal{H}}_5 = \frac{1}{120}\sum_{i,k,l,m} \varphi_{ikl m}\, q_i q_k q_l q_m - \frac{\hbar^2}{8hc}\sum_{\alpha,i} \mu^{(i)}_{\alpha\alpha}\, q_i \qquad (200d)$$

$$+\frac{\hbar^2}{2hc}\sum_{\alpha,\beta,i} \mu^{(i)}_{\alpha\beta}\, q_i \left(\hat{\pi}_\alpha\hat{\pi}_\beta + i\hat{\mathcal{L}}_\alpha\hat{\pi}_\beta + i\hat{\mathcal{L}}_\beta\hat{\pi}_\alpha - \hat{\mathcal{L}}_\alpha\hat{\mathcal{L}}_\beta\right),$$

$$\hat{\mathcal{H}}_p = \frac{1}{p!}\sum_{i_1\cdots i_p} \varphi_{i_1\cdots i_p}\, q_{i_1}\cdots q_{i_p} - \frac{\hbar^2}{8hc}\cdot\frac{1}{(p-4)!}\sum_{\alpha,i_1\cdots i_{p-4}} \mu^{(i_1\cdots i_{p-4})}_{\alpha\alpha} q_{i_1}\cdots q_{i_{p-4}} \qquad (200e)$$

$$+\frac{\hbar^2}{2hc}\sum_{\alpha\beta,i_1\cdots i_{p-4}} \mu^{(i_1\cdots i_{p-4})}_{\alpha\beta}\, q_{i_1}\cdots q_{i_{p-4}} \left(\hat{\pi}_\alpha\hat{\pi}_\beta + i\hat{\mathcal{L}}_\alpha\hat{\pi}_\beta + i\hat{\mathcal{L}}_\beta\hat{\pi}_\alpha - \hat{\mathcal{L}}_\alpha\hat{\mathcal{L}}_\beta\right).$$

Entsprechend der Variationsmethode (siehe Anhang II) muß nun ein Basissatz von Wellenfunktionen ausgewählt werden. Es bietet sich an, ebenso wie in der Störungsrechnung die Wellenfunktionen des harmonischen (entarteten oder nichtentarteten) Oszillators/starren symmetrischen Rotators zu verwenden (siehe Kapitel B 4.4. und B 4.5.). Nun müssen die Matrixelemente des Hamiltonoperators mit diesen Funktionen Ψ bestimmt werden,

$$S_{rs} = \langle\Psi_r|\frac{\hat{\mathcal{H}}}{hc}|\Psi\rangle = \sum_{p=2}^{\infty}\langle\Psi_r|\hat{\mathcal{H}}_p|\Psi_s\rangle = \sum_{p=2}^{\infty} S^{(p)}_{rs} \quad . \qquad (201)$$

Die Entwicklung des Hamiltonoperators soll im Rahmen dieser Arbeit nach dem Glied p=4 (Größenordnung κ^4) abgebrochen werden; eine Fortsetzung der Rechnung zu höheren Termen ist jedoch relativ leicht möglich.
Die Basisfunktionen besitzen allgemein die Form

$$\Psi_r = \left(\prod_{i=1}^{n}\Psi_{r,i}(q_i)\right)\cdot\Psi_r(\varphi,\vartheta,\varphi) \quad . \qquad (202)$$

Da die Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathcal{L}}$ mit q und $\hat{p}$ vertauschbar sind, kann man in jedem Fall die Integration über die Euler'schen

Winkel sofort analytisch ausführen.
Die Operatoren $\hat{\mathcal{H}}_2$ und $\hat{\mathcal{H}}_3$ und der Anteil $\hat{h}_{4,0}$ des Operators $\hat{\mathcal{H}}_4$ enthalten keinen Operator $\hat{\mathcal{L}}$. Für die übrigen Terme erhält man

$$S_{\tau,\sigma}^{(4,rot)} = \langle \Psi_\tau | \hat{h}_{0,2} | \Psi_\sigma \rangle \qquad (203)$$
$$= \langle \Psi_\tau(q) | \Psi_\sigma(q) \rangle \cdot \left\{ \tfrac{1}{2} X_e L_X^2 + \tfrac{1}{2} Y_e L_Y^2 + Z_e L_Z^2 \right\} \cdot \delta_{J_\tau J_\sigma} \cdot \delta_{M_\tau M_\sigma}$$

und

$$S_{\tau,\sigma}^{(4,Cor)} = \langle \Psi_\tau | \hat{h}_{2,1} | \Psi_\sigma \rangle \qquad (204)$$
$$= \langle \Psi_\tau(q) | X_e L_X \hat{\pi}_X - i Y_e L_Y \hat{\pi}_Y$$
$$- 2 Z_e L_Z \hat{\pi}_Z | \Psi_\sigma(q) \rangle \cdot \delta_{J_\tau J_\sigma} \cdot \delta_{M_\tau M_\sigma}$$

mit den Abkürzungen

$$-\tfrac{i}{2} L_X \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_X | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle ,$$
$$-\tfrac{1}{2} L_Y \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_Y | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle ,$$
$$i L_Z \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_Z | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle , \qquad (205)$$
$$-\tfrac{1}{2} L_X^2 \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_X^2 | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle ,$$
$$-\tfrac{1}{2} L_Y^2 \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_Y^2 | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle ,$$
$$-L_Z^2 \delta_{J_\tau J_\sigma} \delta_{M_\tau M_\sigma} = \langle \Psi_\tau(\psi,\vartheta,\varphi) | \hat{\mathcal{L}}_Z^2 | \Psi_\sigma(\psi,\vartheta,\varphi) \rangle ;$$

die Matrixelemente selbst sind im Anhang V aufgeführt.
Nun muß noch die Integration über die Normalkoordinaten ausgeführt werden. Da alle n Normalkoordinaten (auch die entarteten!) voneinander linear unabhängig sind, kann man Terme mit verschiedenen q_i miteinander vertauschen.
$\hat{\mathcal{H}}_2$ ist der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators. Die Basisfunktionen $\psi_r(q)$ waren so gewählt worden, daß die Matrix $S^{(2)}_{r,s}$ diagonal wurde. Es ist

$$S^{(2)}_{r,s} = \langle \psi_r | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_s \rangle = \left\{ \sum_{i=1}^{n} \omega_i \left(v_{i,s} + \tfrac{1}{2} \right) \right\} \cdot \Delta \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{K_r,K_s} \cdot \delta_{M_r,M_s}$$
$$= \left\{ \sum_{k=1}^{m} \omega_k \left(v_{s,k} + \frac{d_k}{2} \right) \right\} \cdot \Delta \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{K_r,K_s} \cdot \delta_{M_r,M_s} \quad) \qquad (206)$$

wobei k nur über Schwingungen mit verschiedenen Wellenzahlen ω läuft (d.h. entartete Schwingungen werden nur einfach gezählt), und d_k der Entartungsgrad jeder Schwingung ist. Ausserdem ist Δ eine Abkürzung für

$$\Delta = \prod_{k=1}^{m} \delta_{v_{k,r}\, v_{k,s}}$$

für nichtentartete Schwingungen,

$$\Delta = \prod_{k=1}^{m} \delta_{v_{k,r} v_{k,s}} \cdot \delta_{l_{k,r} l_{k,s}}$$

für zweifach entartete Schwingungen,

$$\Delta = \prod_{k=1}^{m} \delta_{v_{k,r} v_{k,s}} \cdot \delta_{l_{k,r} l_{k,s}} \cdot \delta_{m_{k,r} m_{k,s}}$$

für dreifach entartete Schwingungen;

angehängte Indizes, z.B. Δ_i oder $\Delta_{i_1 i_2 i_3}$, sollen besagen, daß Faktoren mit k=i bzw. $k=i_1, i_2, i_3$ usw. aus dem Produkt ausgenommen sein sollen.
Der Operator $\hat{\mathcal{H}}_3$ lautet

$$\hat{\mathcal{H}}_3 = \frac{1}{6} \sum_{i_1=1}^{n} \sum_{i_2=1}^{n} \sum_{i_3=1}^{n} \varphi_{i_1 i_2 i_3}\, q_{i_1} q_{i_2} q_{i_3} \quad . \qquad (207)$$

Die Matrixelemente lauten allgemein

$$S^{(3)}_{\tau,s} = \left\{ \sum_i \varphi_i \cdot Q_i \cdot \Delta_i \right\} \cdot \delta_{J_\tau, J_s} \delta_{K_\tau, K_s} \delta_{M_\tau, M_s} \qquad (208)$$

wobei i über alle Potentialkonstanten dritter Ordnung läuft. Da Konstanten $\varphi_{i_1 i_2 i_3}$, die sich nur durch eine Permutation der Indizes unterscheiden, identisch gleich sind, werden sie gewöhnlich zusammengefaßt. Man erhält nun folgende Fallunterscheidungen für die Matrixelemente:

1. $i=i_1$, $\varphi_i = \frac{1}{6}\varphi_{i_1 i_1 i_1}$, $Q_i = Q_{i_1}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1}$;
   dabei ist

   $Q_{i_1} = \langle v_{\tau,i_1} | q^3_{i_1} | v_{s,i_1} \rangle$
   für nichtentartetes q_{i_1},

   $Q_{i_1} = \langle v_{\tau,i_1}, l_{\tau,i_1} | q_{i_1,\alpha} q_{i_1,\beta} q_{i_1,\gamma} | v_{s,i_1}, l_{s,i_1} \rangle$
   für zweifach entartetes $(q_{i_1,a}, q_{i_1,b})$,

   $Q_{i_1} = \langle v_{\tau,i_1}, l_{\tau,i_1}, m_{\tau,i_1} | q_{i_1,\alpha} q_{i_1,\beta} q_{i_1,\gamma} | v_{s,i_1}, l_{s,i_1}, m_{s,i_1} \rangle$
   für dreifach entartetes $(q_{i_1,a}, q_{i_1,b}, q_{i_1,c})$.
2. $i=i_1,i_2$, $\varphi_i = \frac{1}{2}\varphi_{i_1 i_1 i_2}$ oder $\varphi_i = \frac{1}{2}\varphi_{i_1 i_2 i_2}$, $Q_i = Q_{i_1} Q_{i_2}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2}$;
   die Matrixelemente entsprechen denen unter 1.
3. $i=i_1,i_2,i_3$, $\varphi_i = \varphi_{i_1 i_2 i_3}$, $Q_i = Q_{i_1} Q_{i_2} Q_{i_3}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2 i_3}$;
   die Matrixelemente haben die Form $\langle \Psi_{\tau,i_1} | q_{i_1} | \Psi_{s,i_1} \rangle$.

Die benötigten Matrixelemente über q, q^2 und q^3 kann man dem Anhang III (für nicht entartete Koordinaten) bzw. dem Anhang IV (für zweifach entartete Koordinaten) entnehmen. Dreifach entartete Koordinaten wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt, da sie nur bei wenigen speziellen Molekülen vorkommen. Sie können jedoch leicht einbezogen werden.

Für den Potentialanteil vierter Ordnung des Hamiltonoperators

$$\hat{\mathcal{H}}_{4,pot} = \frac{1}{24} \sum_{i_1=1}^{n} \sum_{i_2=1}^{n} \sum_{i_3=1}^{n} \sum_{i_4=1}^{n} \varphi_{i_1 i_2 i_3 i_4} q_{i_1} q_{i_2} q_{i_3} q_{i_4} \qquad (209)$$

erhält man ganz analog

$$S^{(4,pot)}_{r,s} = \left\{ \sum_{i} \varphi_i \, Q_i \cdot \Delta_i \right\} \cdot \delta_{J_r J_s} \cdot \delta_{K_r K_s} \cdot \delta_{M_r M_s} \qquad (210)$$

wobei i jetzt über alle Potentialkonstanten vierter Ordnung läuft. Man kann hier folgende Fälle unterscheiden:

1. $i=i_1$, $\varphi_i = \frac{1}{24}\varphi_{i_1 i_1 i_1 i_1}$, $Q_i = Q_{i_1}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1}$.
2. $i=i_1,i_2$, $\varphi_i = \frac{1}{6}\varphi_{i_1 i_1 i_1 i_2}$ oder $\varphi_i = \frac{1}{6}\varphi_{i_1 i_2 i_2 i_2}$, $Q_i = Q_{i_1} \cdot Q_{i_2}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2}$.
3. $i=i_1,i_2$, $\varphi_i = \frac{1}{4}\varphi_{i_1 i_1 i_2 i_2}$, $Q_i = Q_{i_1} \cdot Q_{i_2}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2}$.
4. $i=i_1,i_2,i_3$, $\varphi_i = \frac{1}{2}\varphi_{i_1 i_1 i_2 i_3}$ oder $\varphi_i = \frac{1}{2}\varphi_{i_1 i_2 i_2 i_3}$ oder $\varphi_i = \frac{1}{2}\varphi_{i_1 i_2 i_3 i_3}$, $Q_i = Q_{i_1} \cdot Q_{i_2} \cdot Q_{i_3}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2 i_3}$.
5. $i=i_1,i_2,i_3,i_4$, $\varphi_i = \varphi_{i_1 i_2 i_3 i_4}$, $Q_i = Q_{i_1} \cdot Q_{i_2} \cdot Q_{i_3} \cdot Q_{i_4}$, $\Delta_i = \Delta_{i_1 i_2 i_3 i_4}$.

Die benötigten Matrixelemente über q, q^2, q^3 und q^4 findet man wieder im Anhang III bzw. im Anhang IV.
Der Rotationsanteil der vierten Ordnung des Hamiltonoperators ist diagonal in den Schwingungsquantenzahlen,

$$S^{(4,rot)}_{r,s} = \left\{ \frac{1}{2} X_e L_X^2 + \frac{1}{2} Y_e L_Y^2 + Z_e L_Z^2 \right\} \cdot \Delta \cdot \delta_{J_r J_s} \cdot \delta_{K_r K_s} \cdot \delta_{M_r M_s} \, . \qquad (211)$$

Für den Coriolisanteil des Hamiltonoperators ergibt sich

$$S^{(4,cor)}_{r,s} = \left\{ \sum_{k_1=1}^{m} \sum_{k_2=1}^{m} \left(X_e L_X Z^X_{k_1 k_2} - i Y_e L_Y Z^Y_{k_1 k_2} - 2 Z_e L_Z Z^Z_{k_1 k_2} \right) Q_{k_1 k_2} \Delta_{k_1 k_2} \right\} \cdot \delta_{J_r J_s} \cdot \delta_{M_r M_s} \, . \qquad (212)$$

Dabei sind X_e, Y_e, Z_e die Rotationskonstanten, L_X , L_Y , L_Z sind die in Gleichung (205) definierten Matrixelemente, und

$Z^{(\alpha)}_{k_1 k_2}$ ist eine Abkürzung für

$$Z^{(\alpha)}_{k_1 k_2} = \sqrt{\frac{\omega_{k_2}}{\omega_{k_1}}} \cdot \zeta^{(\alpha)}_{k_1 k_2} \quad . \qquad (213)$$

Für die Matrixelemente $Q_{k_1 k_2}$ kann man folgende Fälle unterscheiden:

1. $k_1 = k_2$

   a) q_{k_1} nicht entartet; in diesem Fall ist $\zeta^{(\alpha)}_{k_1 k_1} \equiv 0$.

   b) q_{k_1} zweifach entartet;

   $$Q_{k_1} = \langle v_{r,k_1}, l_{r,k_1} | q_{k_1,\alpha} \hat{p}_{k_1,\beta} | v_{s,k_1}, l_{s,k_1} \rangle .$$

   c) q_{k_1} dreifach entartet;

   $$Q_{k_1} = \langle v_{r,k_1}, l_{r,k_1}, m_{r,k_1} | q_{k_1,\alpha} \hat{p}_{k_1,\beta} | v_{s,k_1}, l_{s,k_1}, m_{s,k_1} \rangle .$$

2. $k_1 \neq k_2$, $Q_{k_1 k_2} = Q_{k_1} \cdot Q_{k_2}$.

   Dabei ist $Q_{k_1} = \langle \psi_{r,k_1}(q_{k_1}) | q_{k_1} | \psi_{s,k_1}(q_{k_1}) \rangle$

   und $Q_{k_2} = \langle \psi_{r,k_2}(q_{k_2}) | \hat{p}_{k_2} | \psi_{s,k_2}(q_{k_2}) \rangle$.

Die Matrixelemente $q\hat{p}$, q und $\hat{p}$ findet man wieder im Anhang III bzw. im Anhang IV.

Der Schwingungsrotationsanteil des Hamiltonoperators lautet

$$\hat{\mathcal{H}}_{4,vib-rot} = X_e \hat{\pi}_x^2 + Y_e \hat{\pi}_y^2 + Z_e \hat{\pi}_z^2 . \qquad (214)$$

Für die Matrixelemente kann man allgemein schreiben

$$S^{(4,vib-rot)}_{r,s} = \Big\{ \sum_{k_1=1}^{m} \sum_{k_2=1}^{m} \sum_{k_3=1}^{m} \sum_{k_4=1}^{m} \Big(Z^{X}_{k_1 k_2 k_3 k_4} + Z^{Y}_{k_1 k_2 k_3 k_4} + Z^{Z}_{k_1 k_2 k_3 k_4} \Big) \cdot Q_{k_1 k_2 k_3 k_4} \cdot \Delta_{k_1 k_2 k_3 k_4} \Big\} \cdot \delta_{J_r J_s} \cdot \delta_{K_r K_s} \cdot \delta_{M_r M_s} \qquad (215)$$

mit $$Z^{(\alpha)}_{k_1 k_2 k_3 k_4} = X_e^{(\alpha)} \cdot \sqrt{\frac{\omega_{k_2} \omega_{k_4}}{\omega_{k_1} \omega_{k_3}}} \cdot \zeta^{(\alpha)}_{k_1 k_2} \cdot \zeta^{(\alpha)}_{k_3 k_4} \quad .$$

Wenn man für $Q_{k_1 k_2 k_3 k_4}$ wieder eine Fallunterscheidung macht, so findet man für nichtentartete Koordinaten Matrixelemente über q, $\hat{p}$, q^2, $\hat{p}^2$, $q\hat{p}$ und $\hat{p}q$; sie sind im Anhang III zu finden. Für zweifach und dreifach entartete Koordinaten erhält man Matrixelemente über q, $\hat{p}$, q^2, $\hat{p}^2$, $q\hat{p}$, $\hat{p}q$ und über $q^2\hat{p}$, $q\hat{p}^2$, $q\hat{p}q$, $\hat{p}q\hat{p}$ und $q\hat{p}q\hat{p}$; für zweifach entartete Koordinaten findet man die benötigten Beziehungen im Anhang IV.
Damit sind nun alle Matrixelemente bis zur Größenordnung $\varkappa^4$ bekannt. Wenn man die einzelnen Beiträge addiert, so hat man die Säkularmatrix. Durch numerische Diagonalisierung erhält man dann die Energie-Eigenwerte und als Eigenvektoren die Koeffizienten der Basisfunktionen in der Entwicklung der verschiedenen Wellenfunktionen.

4.9. Das Schwingungs-Rotations-Spektrum eines mehratomigen linearen Moleküls (Variationsrechnung)

Der isomorphe Hamiltonoperator für ein mehratomiges lineares Molekül wurde in Kapitel B 4.5.,Gleichung (119) abgeleitet. Dieser Hamiltonoperator wird gewöhnlich noch auf dimensionslose Normalkoordinaten q transformiert und durch hc dividiert (siehe Kapitel B 4.6.3.). Das Schwingungs-Potential wird wieder nach Normalkoordinaten entwickelt (Kapitel B 4.6.3.,Gleichung(188)). Der inverse effektive Trägheitstensor für das lineare Molekül lautet / 38 /

$$\mu = \frac{I_e}{(I_e + x)^2} = \frac{1}{I_e} \cdot \left(1 + \frac{x}{I_e}\right)^{-2} \qquad (216)$$

$$\text{mit} \quad x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \frac{a_i}{\sqrt{\gamma_i}} \cdot q_i \,.$$

Für kleine q_i kann man μ ebenfalls in eine Potenzreihe entwickeln,

$$\mu = \frac{1}{I_e} - \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i \cdot \gamma_i^{-\frac{1}{2}} \cdot q_i}{I_e^2} + \frac{3}{8} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} a_i a_j \gamma_i^{-\frac{1}{2}} \gamma_j^{-\frac{1}{2}} q_i q_j}{I_e^3} - \dots \qquad (217)$$

Nun kann man die Glieder des Hamiltonoperators wieder ordnen als

$$\frac{\hat{\mathcal{H}}_e}{hc} = \sum_{l=2}^{\infty} \hat{\mathcal{H}}_l \quad , \qquad (218)$$

wobei jeder Term bezüglich der Elektronen-Energie von der Größenordnung κ^l ist.
Für die Glieder bis zur Ordnung κ^4 erhält man

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{m} \omega_k \left(\hat{p}_k^2 + q_k^2\right) \quad , \qquad (219a)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_3 = \frac{1}{6} \sum_{k_1,k_2,k_3} \mathcal{G}_{k_1 k_2 k_3} \cdot q_{k_1} q_{k_2} q_{k_3} \qquad (219b)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_4 = \frac{1}{24} \sum_{k_1,k_2,k_3,k_4} \mathcal{G}_{k_1 k_2 k_3 k_4} \cdot q_{k_1} q_{k_2} q_{k_3} q_{k_4} + B_e \cdot \left(\hat{\pi}_X^2 + \hat{\pi}_Y^2 + 2i \hat{\mathcal{L}}_X \hat{\pi}_X + 2i \hat{\mathcal{L}}_Y \hat{\pi}_Y - \hat{\mathcal{L}}_X^2 - \hat{\mathcal{L}}_Y^2 \right), \qquad (219c)$$

wobei m wieder die Anzahl der Grundschwingungen mit verschiedenen Wellenzahlen ω_k bedeuten soll.
Als Basisfunktionen für die Berechnung der Matrixelemente werden wieder die Funktionen des harmonischen (entarteten oder nichtentarteten) Oszillators/starren symmetrischen Rotators gewählt.
Die Integration über die Euler'schen Winkel kann man wieder in allen Fällen sofort analytisch durchführen. Die Beiträge von $\hat{\mathcal{H}}_2$ und $\hat{\mathcal{H}}_3$ und vom Potentialterm in $\hat{\mathcal{H}}_4$ sind diagonal in den Quantenzahlen J, $k = \sum_{t=1}^{m} l_t$ und M. Für die übrigen Glieder verwendet man die Abkürzungen

$$\begin{aligned}
-\frac{i}{2} L_X \delta_{J_r J_s} \delta_{M_r M_s} &= \langle J_r, k_r, M_r | \hat{\mathcal{L}}_X | J_s, k_s, M_s \rangle, \\
\frac{i}{2} L_Y \delta_{J_r J_s} \delta_{M_r M_s} &= \langle J_r, k_r, M_r | \hat{\mathcal{L}}_Y | J_s, k_s, M_s \rangle, \qquad (220) \\
L^2 \delta_{J_r J_s} \delta_{M_r M_s} &= \langle J_r, k_r, M_r | \hat{\mathcal{L}}_X^2 + \hat{\mathcal{L}}_Y^2 | J_s, k_s, M_s \rangle,
\end{aligned}$$

wobei die Matrixelemente im Anhang V aufgeführt sind.
Für die Integrationen über die Normalkoordinaten ergeben sich vollkommen analoge Formeln wie für nichtlineare Moleküle (siehe Kapitel B 4.8.). Es ist

$$S^{(2)}_{r,s} = \left\{ \sum_{k=1}^{m} \omega_k \cdot \left(v_{s,k} + \frac{d_k}{2} \right) \right\} \cdot \Delta \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{k_r,k_s} \cdot \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (221)$$

$$S^{(3)}_{r,s} = \left\{ \sum_{i} \varrho^{(3)}_{i} \, Q_i \, \Delta_i \right\} \cdot \delta_{J_r,J_s} \, \delta_{k_r,k_s} \, \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (222)$$

$$S^{(4,\,rot)}_{r,s} = \left\{ \sum_{i} \varrho^{(4)}_{i} \, Q_i \cdot \Delta_i \right\} \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{k_r,k_s} \, \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (223)$$

$$S^{(4,\,rot)}_{r,s} = B_e \cdot L^2 \cdot \Delta \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{k_r,k_s} \cdot \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (224)$$

$$S^{(4,\,kor)}_{r,s} = \left\{ \sum_{k_1=1}^{m} \sum_{k_2=1}^{m} \left(B_e L_x Z^{X}_{k_1 k_2} - i \, B_e L_Y Z^{Y}_{k_1 k_2} \right) \cdot Q_{k_1 k_2} \cdot \Delta_{k_1 k_2} \right\} \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (225)$$

$$S^{(vib-rot)}_{r,s} = \left\{ \sum_{k_1=1}^{m} \sum_{k_2=1}^{m} \sum_{k_3=1}^{m} \sum_{k_4=1}^{m} \left(Z^{X}_{k_1 k_2 k_3 k_4} + Z^{Y}_{k_1 k_2 k_3 k_4} \right) \cdot Q_{k_1 k_2 k_3 k_4} \cdot \Delta_{k_1 k_2 k_3 k_4} \right\} \cdot \delta_{J_r,J_s} \cdot \delta_{k_r,k_s} \cdot \delta_{M_r,M_s} \quad , \qquad (226)$$

mit den in Kapitel B 4.8. angegebenen Definitionen und Fallunterscheidungen für die Matrixelemente.
Die vollständige Säkularmatrix ergibt sich nun wieder zu

$$S_{r,s} = \sum_{l=2}^{4} S^{(l)}_{r,s} \quad ; \qquad (227)$$

und durch numerische Diagonalisierung erhält man daraus die Energie-Eigenwerte und die Schwingungs-Rotations-Wellenfunktionen als Entwicklung nach den Basisfunktionen des harmonischen Oszillators/starren symmetrischen Rotators.

C) Computerprogramme

Ein Teil der in dieser Arbeit besprochenen Rechnungen wurde noch an der TR440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. Die dazu verwendeten ALGOL60-Programme ANHKON, BGIT, ANHARM und POTFL sind in der Diplomarbeit / 53 / beschrieben.
Die meisten Rechnungen dieser Arbeit wurden jedoch an den Maschinen IBM 360/91 und Amdahl 470V/6 des Rechenzentrums Garching des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik ausgeführt. Dazu mußten die existierenden Programme in FORTRAN umgeschrieben werden. Bei dieser Gelegenheit wurden sie wesentlich erweitert und so weit wie möglich verallgemeinert. Das Programm WAVFCT, das die Schwingungs-Rotations-Niveaus und -Wellenfunktionen nach der Variationsmethode berechnet, wurde neu entwickelt.
Es wurde versucht, den Ablauf aller Programme so zu standardisieren, daß ihre Struktur leicht verständlich ist und daß spätere Änderungen und Erweiterungen ohne Schwierigkeiten möglich sind. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die Dateneingabe einfach und möglichst problemlos zu gestalten, was gerade in FORTRAN einen relativ großen Programmieraufwand erfordert. Eingabefehler werden, soweit möglich, abgefangen oder im Programm-Ausdruck genau analysiert, sodaß die Handhabung des Programms relativ einfach ist und die Vorbereitung der Eingabedaten auch durch eine Hilfskraft übernommen werden kann.
Im Folgenden sollen nun die Programme, die momentan zur Verfügung stehen, kurz beschrieben werden.

1. Ab initio - Programme

Obwohl im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine ab initio-Rechnungen durchgeführt wurden, muß auf diese Programme kurz eingegangen werden, da die meisten der benützten Kraftkonstanten-Sätze auf ihnen beruhen: Die Punkte auf der Hyperfläche des Schwingungspotentials, aus denen die Kraftkonstanten bestimmt werden können, wurden in der Gruppe Quantenchemie des Max-Planck-Instituts für Physik und Astrophysik mit einer Kombination der Programm-Systeme MUNICH / 54 / und MOLECULE / 55 / berechnet.
Die theoretischen Grundlagen der ab initio-Rechnungen sind im Kapitel B 2. dieser Arbeit zusammengefaßt. In der Praxis geht man folgendermaßen vor:
Im ersten Schritt der Rechnung werden die Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale $\langle \chi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_e | \chi_\nu \rangle$ über die Atom-Orbitale χ_μ berechnet. Im Programm MUNICH werden dabei als Basisfunktionen gewöhnlich sogenannte "Gaussian-type orbitals" (GTO's) der Form

$$\chi_\mu = x^l \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\alpha r_\mu^2} \qquad (228)$$

verwendet.
Im zweiten Schritt werden die Molekülorbitale $\varphi_\mu^{(k)}$ konstruiert, d.h. es werden die Koeffizienten $c_{\nu\mu}$ der Entwicklung

$$\varphi_\mu = \sum_{\nu=1}^{m} c_{\nu\mu} \cdot \chi_\nu \qquad (229)$$

berechnet. Das geschieht nach der SCF- oder der MCSCF (Multi-Konfigurations-SCF)- Methode.
Anschließend müssen im dritten Schritt die Integrale aus dem ersten Schritt auf die Molekülorbitalbasis $\varphi_\mu^{(k)}$ transformiert werden, d.h. es wird $\langle \varphi_\mu | \hat{\mathcal{H}}_e | \varphi_\mu \rangle$ bestimmt.

Im vierten Schritt werden dann die gewünschten Konfigurationen Φ_k ausgewählt,

$$\Phi_k(\vec{\xi}_{\nu=1,n}, \sigma_{\nu=1,n}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \det\left\{\psi^{(k)}_{\mu=1,n}(\vec{\xi}_{\nu=1,n}, \sigma_{\nu=1,n})\right\} , \qquad (230)$$

hauptsächlich nach Symmetriekriterien.
Nun werden im fünften Schritt die Matrixelemente $\langle \Phi_k | \hat{\mathcal{H}}_e | \Phi_\ell \rangle$ aus den Molekülintegralen berechnet.
Im sechsten Schritt wird dann die Säkularmatrix diagonalisiert, bzw. meist nur der niedrigste Eigenwert bestimmt.
Diese beiden letzteren Schritte, die CI-Rechnung, werden nach der sogenannten CIMI-Methode / 56 / ausgeführt.
Im letzten Schritt kann noch die endgültige Wellenfunktion Ψ des Moleküls analysiert und die daraus folgenden Moleküleigenschaften (z.B. Dipolmoment, Polarisierbarkeit usw.) bestimmt werden.

2. Das Programm SURFAC

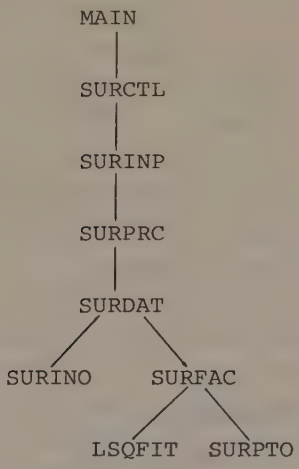
Das Programm SURFAC erlaubt momentan:

1. einen Singularitätstest der Jakobimatrix vor einer ab initio-Rechnung, wobei die geplanten Kernkonfigurationen des Moleküls für die verschiedenen Punkte der Potential-Hyperfläche und eine ungefähre Gleichgewichtsgeometrie gegeben sein müssen.
2. die iterative Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie und der Kraftkonstanten in inneren Koordinaten für eine Potenzreihenentwicklung des Potentials bis zu beliebiger Ordnung aus Punkten der Hyperfläche. Dabei können in beliebiger Weise einzelne Kraftkonstanten auf Null festgesetzt oder anderen Kraftkonstanten gleichgesetzt werden.

Ebenso wie für das Potential können natürlich auch die Entwicklungskoeffizienten für andere Hyperflächen (Dipolmoment,Polarisierbarkeit usw.) berechnet werden.

3. die Umrechnung der Kraftkonstanten in verschiedene Einheiten (z.B. atto-Joule oder atomare Einheiten).
4. die Berechnung von Punkten auf der Potential-Hyperfläche aus der Gleichgewichtsgeometrie und den Kraftkonstanten.

Das Programm hat folgenden Aufbau :



Diese 9 Unterprogramme umfassen 5150 Karten mit 3250 FORTRAN-Befehlen. Die Gesamtzeit für die Übersetzung (Compile) in Maschinensprache beträgt etwa 55 Sekunden.
Die einzelnen Unterprogramme haben folgende Aufgaben:
MAIN: Dieses Hauptprogramm ist allen Programmen dieser Arbeit gemeinsam. In ihm werden alle verwendeten Naturkonstanten definiert sowie andere Daten, die allen Programmen gemeinsam sind. Es wird ein Vektor WORK vereinbart, dessen Dimension LWORK den maximalen Speicherplatz definiert, der in der betreffenden Rechnung zur Verfügung steht. Dabei werden alle

reellen Größen als doppelt genaue Zahlen vereinbart, d.h. jede reelle Zahl besitzt 14 Hexadezimalstellen, also mehr als 16 Dezimalstellen. Schließlich werden je nach der Eingabe (P=SURFAC usw.) die Unterprogramme SURCTL, FORCTL oder WAVCTL aufgerufen.

SURCTL: Dieses Programm ist das Kontrollprogramm für den Programmzweig SURFAC. Je nach der Eingabe (E=JACOBI usw.) werden die "program flags" definiert, welche die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Programms charakterisieren. Anschließend wird das Unterprogramm SURINP aufgerufen.

SURINP: In diesem Programm erfolgt die Eingabe aller Daten der Rechnung; sie werden in ihrer ursprünglichen Reihenfolge auf eine Magnetplatte übertragen. Dabei werden die verschiedenen Eingabegrößen durch ihre Überschrift (I=FLAGS usw.) identifiziert und ihre Reihenfolge festgestellt. Die "flags" werden auf "default"-Werte gesetzt. Anschließend wird das Unterprogramm SURPRC aufgerufen.

SURPRC: In diesem Programm werden die eingegebenen "flags" und Dimensionen von der Platte gelesen; die übrigen Daten werden auf "default"-Werte gesetzt. Es wird überprüft, ob alle diese Daten zusammenpassen und mit der Länge der eingegebenen Vektoren übereinstimmen. Nun wird der Speicherplatz für die in der Rechnung benötigten Felder definiert und verschiedenen Teilen des Vektors WORK zugeordnet, z.B. A(1,...,n)=WORK(1,...,n), B(1,...,n;1,...,m)=WORK(n+1,..., n+nm), usw. Falls in diesem oder einem späteren Programm ein Fehler entdeckt wird, so wird der gesamte Vektor WORK ausgedruckt. Schließlich wird noch das Programm SURDAT aufgerufen.

SURDAT: In diesem Programm werden die eingegebenen Felder von der Platte oder gegebenenfalls von einem Magnetband gelesen oder auf "default"-Werte gesetzt; außerdem werden die Umrechnungsfaktoren für verschiedene Einheiten der Län-

ge und der Energie definiert. Falls in diesem oder einem späteren Programm ein Fehler bemerkt wird, so werden die Eingabedaten in der Form ausgedruckt, in der sie auf Platte oder Band stehen. Das Programm SURINO wird aufgerufen, anschließend das Programm SURFAC. Wird in SURFAC ein Fehler entdeckt, so wird SURINO nochmals aufgerufen, wobei nun alle möglichen Daten ausgegeben werden.

SURINO: Mit diesem Programm werden alle eingegebenen Daten gedruckt; abhängig von den "flags" werden zusätzlich intern vereinbarte Daten bzw. die "default"-Werte ausgegeben.

SURFAC: In diesem Programm erfolgt die eigentliche Rechnung, abhängig von den "program flags". Zunächst wird die Jakobimatrix definiert, d.h. die Ableitungen des Potentials (siehe Kapitel B 4.6.1.,Gleichung(144)) nach den Kraftkonstanten; sie sind von der Form $\Delta R_i \Delta R_j$, $\Delta R_i \Delta R_j \Delta R_k$ usw., mit $\Delta R_i = R_i - R_i^{(e)}$. In dem Unterprogramm LSQFIT, das nun aufgerufen wird, werden die Kraftkonstanten an die Energiewerte der Hyperfläche an den Stellen R_i angepaßt. Da das Potential von allen Kraftkonstanten f_i, f_{ij}, ... linear abhängt, genügt ein solcher Schritt. Bei einer Eingabe einer geschätzten Gleichgewichtsgeometrie $R_i^{(e)(0)}$ ergeben sich in der Anpassung die linearen Kraftkonstanten f_i verschieden von Null. Da jedoch das Potential für $R_i^{(e)}$ ein Minimum besitzt, müssen die f_i identisch verschwinden. Diese Bedingung kann man dazu verwenden, um mit Hilfe der Formel von Newton-Raphson (siehe z.B. / 57 /) verbesserte Schätzwerte für die Gleichgewichtsgeometrie zu berechnen,

$$R_i^{(e)(a+1)} = R_i^{(e)(a)} - \frac{f_i^{(a)}}{f_{ii}^{(a)}} \quad . \qquad (231)$$

Damit bestimmt man wieder die Jakobimatrix und führt dieses iterative Verfahren solange weiter, bis alle linearen Kraftkonstanten $f_i^{(a)}$ kleiner sind als ein bestimmter Grenzwert.

Nun können die Kraftkonstanten in die gewünschten Dimensionen umgerechnet werden. Anschließend werden aus den Kraftkonstanten und der Gleichgewichtsgeometrie die Energiewerte für beliebige Punkte auf der Hyperfläche berechnet. Zum Schluß wird noch das Unterprogramm SURPTO aufgerufen.

LSQFIT: Dieses allgemein gehaltene Programm führt einen Anpassungsschritt nach der Methode der kleinsten Quadrate ("least squares fit") aus, siehe z.B. /53,58 /. Die Parameter x_j (im Fall des Programms SURFAC die Kraftkonstanten) einer Funktion f werden so bestimmt, daß die Euklidische Norm von $(\vec{b} - A\cdot\vec{x})$ minimal wird. Dabei ist $A_{ij} = \frac{\partial f_i(\vec{x})}{\partial x_j}$ die Jakobimatrix der gesuchten Funktion $f_i(\vec{x})=b_i$. Im Falle des Programms SURFAC sind die b_i die Energiewerte des durch die Kerne und die Elektronen erzeugten Potentials für die Kernkonfiguration (R_i), wobei man die b_i aus ab initio-Rechnungen erhält. Die Werte b_i können zusätzlich noch mit Gewichten p_i versehen werden. Aus der Normalgleichung

$$N\,\vec{x} = \vec{n} \qquad (232)$$

mit der Normalmatrix $N=A^T\cdot A$ und dem Normalvektor $\vec{n}=A^T\cdot\vec{b}$ wird mit Hilfe des Gauß'schen Eliminationsverfahrens der Koeffizientenvektor $\vec{x}$ berechnet. Aus den Abweichungen $(\vec{b} - A\cdot\vec{x})$ erhält man außerdem die Standardabweichungen σ_j der Lösungen x_j. Die Hadamard'sche Zahl

$$K_H = \frac{\det(N_{ij})}{\prod_i \left(\sqrt{\sum_j N_{ij}^2}\right)} \qquad (233)$$

gibt Aufschluß über die Konditionierung der Normalmatrix N.

SURPTO: In diesem Programm werden die berechneten Punkte auf der Potential-Hyperfläche in Form einer Tabelle gedruckt oder auf ein Magnetband geschrieben.

Eine Beschreibung der Eingabe für das Programm SURFAC findet man in / 59 /. Eine typische Rechnung (Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie und der Kraftkonstanten des Wasser-Moleküls aus 53 ab initio -Punkten auf der Energie-Hyperfläche) benötigt eine CPU-Zeit von etwa 6 Sekunden.

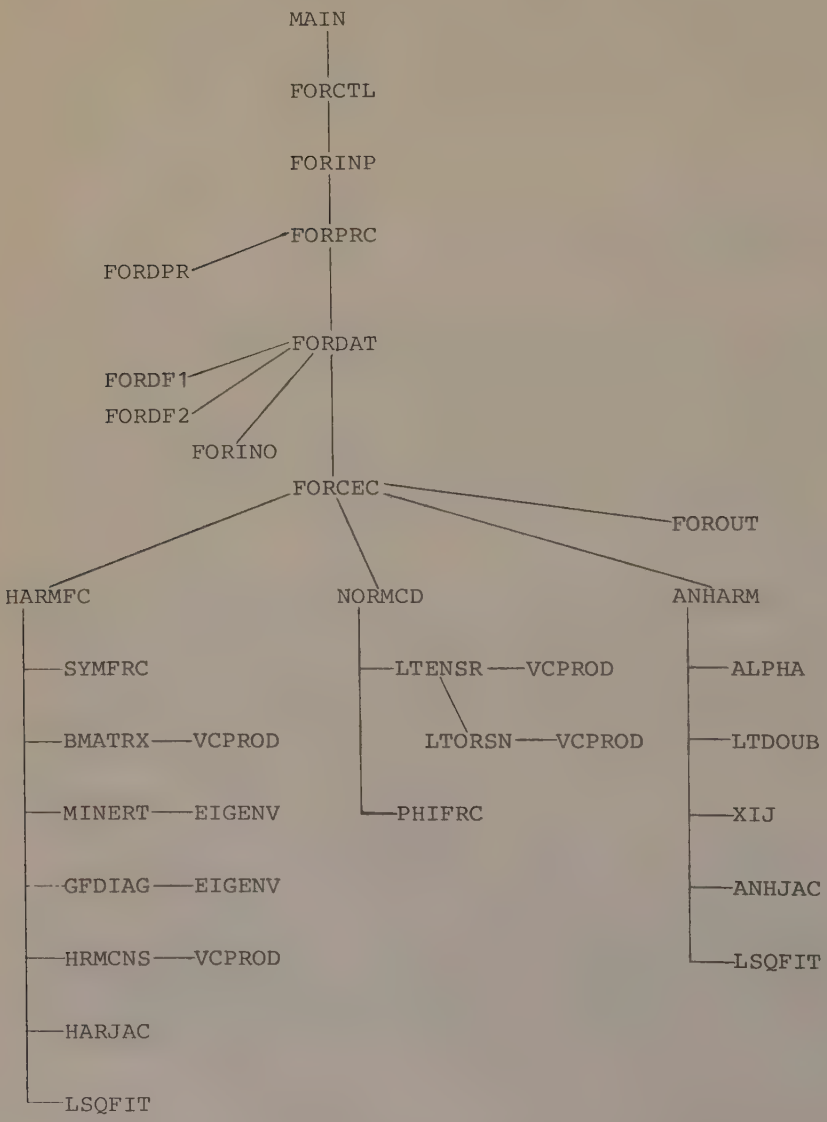
3. Das Programm FORCEC

Das Programm FORCEC erlaubt :

1. die Berechnung der harmonischen spektroskopischen Konstanten aus der Gleichgewichtsgeometrie und den harmonischen Kraftkonstanten eines Moleküls.
2. die iterative Anpassung der harmonischen Kraftkonstanten eines Moleküls an harmonische spektroskopische Konstanten für verschiedene isotopensubstituierte Varianten des Moleküls.
3. die Transformation der Kraftkonstanten f in inneren Koordinaten auf (isotopenabhängige) Potentialkonstanten φ in dimensionslosen Normalkoordinaten.
4. die Berechnung der anharmonischen spektroskopischen Konstanten aus der Gleichgewichtsgeometrie und den Kraftkonstanten (bis zu vierten Ordnung) eines Moleküls.
5. die iterative Anpassung der anharmonischen Kraftkonstanten (dritter und vierter Ordnung) eines Moleküls an anharmonische spektroskopische Konstanten für verschiedene isotopensubstituierte Varianten des Moleküls.

Momentan sind die zweite und die fünfte Möglichkeit noch nicht voll realisiert, da in den Programmzweigen HARMFC und ANHARM noch jeweils ein Unterprogramm fehlt, welches die be-

treffende Jakobimatrix berechnet.
Das vollständige Programm hat folgenden Aufbau:



Die 27 verschiedenen existierenden Unterprogramme dieses Programmsystems umfassen momentan 10875 Karten mit 6750 FORTRAN-Befehlen. Die Gesamtzeit für die Übersetzung (Compile) beträgt etwa 2 Minuten und 40 Sekunden.
Da der Programmablauf anfangs ganz analog ist zu dem in SURFAC (Kapitel C 2.), sollen die betreffenden Unterprogramme hier nur noch stichwortartig charakterisiert werden:
MAIN: Hauptprogramm
FORCTL: Kontrollprogramm für die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Programms FORCEC.
FORINP: Eingabe der Daten, Übertragung auf Magnetplatte.
FORPRC: Definition der "flags"; in FORDPR Definition der Dimensionen; Definition des Speicherplatzes für die Felder.
FORDAT,FORDF1,FORDF2: Lesen der Eingabedaten für die Felder von Platte oder Band.
FORINO: Drucken der Eingabedaten.
FORCEC: Aufruf der Programmzweige HARMFC, NORMCD und ANHARM.
FOROUT: Ausgabe der Ergebnisse auf Drucker, Band oder Lochkarten.
Da in den folgenden drei Programmzweigen die eigentliche Rechnung stattfindet, müssen diese Unterprogramme nun etwas ausführlicher dargestellt werden.

a) Im Programmzweig HARMFC werden die harmonischen spektroskopischen Konstanten bzw. die harmonischen Kraftkonstanten berechnet. Dazu werden nacheinander folgende Unterprogramme aufgerufen:
SYMFRC: Transformation der Kraftkonstanten in inneren Koordinaten auf Symmetriekraftkonstanten (siehe Kapitel B 4.6.1., Gleichung(146)).
BMATRX: Aufstellung der B-Matrix entsprechend den Gleichungen (135-143) in Kapitel B 4.6.; zur Berechnung der Vektorprodukte wird das Unterprogramm VCPROD aufgerufen.

Da in diesen beiden Programmen isotopenunabhängige Größen bestimmt werden, werden sie in jeder Rechnung nur einmal aufgerufen. Alle folgenden Unterprogramme und Programmzweige müssen dagegen für alle gewünschten isotopensubstituierten Varianten des Moleküls getrennt durchlaufen werden.
MINERT: Aufstellung des Trägheitstensors, Berechnung der Haupt-Trägheitsmomente (siehe Kapitel B 4.6.2.,Gleichung (147-148)), Transformation der kartesischen Koordinaten der Kerne und der B-Matrix auf Hauptachsen, Berechnung des Ray'schen Parameters κ (siehe Kapitel B 4.3.,Gleichung (88)). Für die Diagonalisierung des Trägheitstensors wird das Unterprogramm EIGENV aufgerufen, das nach der Methode der QR-Transformationen / 60 / arbeitet.
GFDIAG: Zunächst wird die G-Matrix berechnet (siehe Kapitel B 4.6.2.,Gleichung(155)), die dann nach der Methode von Cholesky in eine Dreiecksmatrix übergeführt wird. Die Säkularmatrix ist dann $G \cdot F \cdot G^T$, wo F die Matrix der harmonischen Kraftkonstanten ist. Die Säkulargleichung (siehe Kapitel B 4.6.2.,Gleichung(157,158)) wird mit Hilfe des Programms EIGENV gelöst, wobei entweder die gesamte Matrix oder die einzelnen Symmetrieblöcke getrennt behandelt werden. Aus den Eigenwerten λ_r folgen die harmonischen Wellenzahlen $\omega_r = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\lambda_r}$; die Eigenvektormatrix L wird invertiert und transponiert zu $(L^{-1})^T$ (siehe Gleichung (159,160)).
HRMCNS: Aus den Kernkoordinaten, den Massen und der B- und L-Matrix werden die Corioliskonstanten und die Ableitungen des Trägheitstensors nach den Normalkoordinaten berechnet, siehe Gleichungen (164-170).
HARJAC: Die Jakobimatrix der Ableitungen der harmonischen spektroskopischen Konstanten nach den harmonischen Kraftkonstanten / 61 / wird aufgestellt.
LSQFIT: Ein Schritt in der Anpassung der harmonischen Kraftkonstanten an gemessene spektroskopische Konstanten wird ausgeführt (siehe Kapitel C 2.). Mit den verbesserten Kraft-

konstanten wird der Programmzweig iterativ erneut durchlaufen.

b) Im Programmzweig NORMCD werden die Kraftkonstanten in inneren Koordinaten auf Potentialkonstanten in dimensionslosen Normalkoordinaten transformiert.
LTENSR,LTORSN: Der L-Tensor für die verschiedenen Typen von inneren Koordinaten wird entsprechend den Gleichungen (172-182) in Kapitel B 4.6.3. aufgestellt.
PHIFRC: Hier erfolgt die eigentliche Transformation auf Normalkoordinaten, siehe Gleichung (189).

c) Im Programmteil ANHARM werden in den Unterprogrammen ALPHA, LTDOUB und XIJ zunächst die verschiedenen spektroskopischen Konstanten (siehe Anhang VI) bestimmt. Dann werden im Unterprogramm ANHJAC die Ableitungen dieser Konstanten nach den anharmonischen Kraftkonstanten berechnet. Schließlich erhält man im Programm LSQFIT aus der Jakobimatrix und den gemessenen spektroskopischen Konstanten verbesserte anharmonische Kraftkonstanten. Mit diesen wird der Programmzweig iterativ solange durchlaufen, bis die Anpassung hinreichend gut ist.

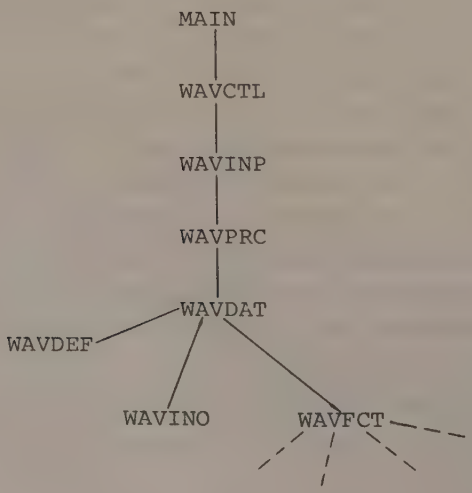
Das Programm FORCEC ist gegenüber dem Programm von Hoy,Mills und Strey / 44 /, auf dem es aufbaut, etwas verallgemeinert und besitzt vor allem eine einfachere und plausiblere Dateneingabe, die in / 62 / beschrieben ist. Eine typische Rechnung (Berechnung der anharmonischen spektroskopischen Konstanten des Wassers aus den Kraftkonstanten) benötigt eine CPU-Zeit von etwa 1-2 Sekunden pro Isotop für die Transformation auf Normalkoordinaten und etwas weniger für die eigentliche Berechnung der Konstanten; die Rechenzeit für die Anpassung der Kraftkonstanten liegt in derselben Größenordnung.

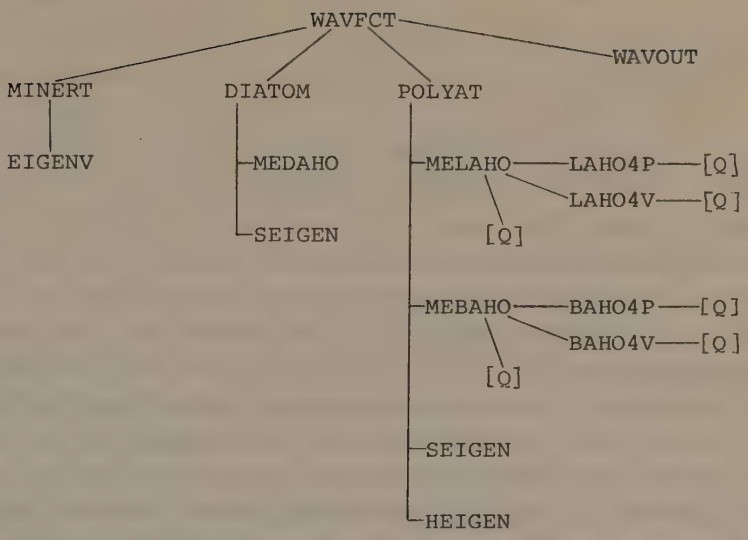
4. Das Programm WAVFCT

Das Programm WAVFCT erlaubt die Berechnung der Matrixelemente des Schwingungs-Rotations-Hamiltonoperators mit den Funktionen des harmonischen Oszillators/starren symmetrischen Rotators als Basisfunktionen mit Hilfe analytischer Formeln für

1. zweiatomige Moleküle,
2. lineare Moleküle,
3. nichtlineare Moleküle.

Entsprechend der Variationsmethode wird die Säkularmatrix dann numerisch diagonalisiert und man erhält die Schwingungs-Rotations-Energieniveaus und die Entwicklungskoeffizienten der zugehörigen Wellenfunktionen nach den Basisfunktionen.
Das Programm ist so angelegt, daß nachträglich leicht auch andere Methoden zur Aufstellung oder Diagonalisierung der Säkularmatrix oder andere Basisfunktionen eingebaut werden können (siehe Kapitel D).
Im momentanen Ausbauzustand hat das Programm folgenden Aufbau:





[Q]: Q1, P1, Q2, P2, Q1P1, P1Q1, Q3, Q4;
DQ1, DP1, DQ2, DP2, DQ1P1, DP1Q1, DQ3, DQ2P1, DQ1P2,
DQPQ, DPQP, DQ4, DQPQP.

Die 44 Unterprogramme, die gegenwärtig zu WAVFCT gehören, umfassen momentan 15300 Karten mit 10450 FORTRAN-Befehlen. Die Gesamtzeit für die Übersetzung (Compile) beträgt etwa 3 Minuten.

Da der Programmablauf am Anfang ganz analog ist zu dem in SURFAC (Kapitel C 2.), sollen die betreffenden Unterprogramme hier nur noch stichwortartig charakterisiert werden:

MAIN: Hauptprogramm

WAVCTL: Kontrollprogramm für die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Programms WAVFCT.

WAVINP: Eingabe der Daten und Übertragung auf Magnetplatte.

WAVPRC: Definition der "flags" und Dimensionen; Definition

des Speicerplatzes für die Felder.
WAVDAT,WAVDEF: Lesen der Eingabedaten für die Felder von Platte oder Band.
WAVINO: Drucken der Eingabedaten.
WAVFCT: Aufruf von MINERT,DIATOM,POLYAT,WAVOUT.
MINERT,EIGENV: Berechnung der Haupt-Trägheitsmomente des Moleküls (siehe Kapitel C 3. und B 4.6.2.).
DIATOM: Die Kraftkonstanten in inneren Koordinaten werden zunächst in die gewünschten Einheiten umgerechnet. Im Unterprogramm MEDAHO werden die Matrixelemente über die normalisierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators/starren zweiatomigen Rotators mit Hilfe der im Anhang III angegebenen analytischen Formeln berechnet (siehe Kapitel B 3.4.), wobei Potentialentwicklungen bis zur achten Ordnung berücksichtigt wurden. Die Diagonalisierung der Säkularmatrix erfolgt im Unterprogramm SEIGEN, das die Eigenwerte und Eigenvektoren einer reellen symmetrischen Matrix nach der Methode von Jakobi / 58,60 / berechnet.
POLYAT: In den Unterprogrammen MELAHO und MEBAHO werden die Matrixelemente über die normalisierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators/starren symmetrischen Rotators für lineare bzw. gewinkelte Moleküle berechnet (siehe Kapitel B 4.8. bzw. B 4.9.). Zur Bestimmung des Potentialanteils vierter Ordnung wird dabei das Unterprogramm LAHO4P bzw. BAHO4P aufgerufen; der Schwingungs-Rotations-Anteil vierter Ordnung wird in LAHO4V bzw. BAHO4V bestimmt. Zur Berechnung der Integrale über die verschiedenen Potenzen von q und $\hat{p}$ werden in allen diesen Programmen die Routinen Q1,... (für nichtentartete Normalkoordinaten; siehe Anhang III) und DQ1,... (für zweifach entartete Normalkoordinaten; siehe Anhang IV) aufgerufen.
Dann wird die Säkularmatrix noch entsprechend der Größe ihrer Diagonalelemente umgeordnet, um die Zuordnung der

Eigenwerte und Eigenvektoren zu den betreffenden Quantenzahlen zu erleichtern. Schließlich wird sie mit Hilfe der Jakobi-Methode / 58,60 / diagonalisiert, wobei das Unterprogramm SEIGEN für eine reelle symmetrische Matrix und HEIGEN für eine komplexe hermite'sche Matrix verwendet wird.
WAVOUT: Ausgabe der Ergebnisse auf Drucker, Band oder Lochkarten.

Die Rechenzeit, welche das Programm benötigt, hängt sehr stark von dem untersuchten Problem ab. Die Aufstellung der Säkularmatrix dauert auch bei großen Dimensionen nur einige Sekunden; dagegen benötigt die Diagonalisierung in einer typischen Rechnung dieser Arbeit (Wasser-Molekül,220 Basisfunktionen) eine CPU-Zeit von 5 bis 10 Minuten, je nach dem, ob die Matrix reell oder komplex ist und wieviele außerdiagonale Matrixelemente verschieden von Null sind. So benötigt die Rechnung für das HDO-Molekül mit seiner geringeren Symmetrie nahezu die doppelte Zeit von der des H_2O. Die Dateneingabe für das Programm WAVFCT ist in / 63 / beschrieben.

D) Vergleich der verschiedenen Rechenmethoden

Bis heute ist bei der Bestimmung der spektroskopischen Konstanten bzw. der Kraftkonstanten die störungstheoretische Methode (siehe Anhang I und Kapitel B 3.3. und 4.7.) mit Abstand am meisten verbreitet / 26,30,31,47 /. Das hat vor allem historische und praktische Gründe:
Der messende Spektroskopiker ist zunächst in erster Linie daran interessiert, die oft immens große Zahl von beobachteten Schwingungs-Rotations-Linien eines Moleküls zu ordnen und daraus Voraussagen auf weitere Linien zu erhalten. Seit Balmer und der Entwicklung der Quantentheorie erreicht man das, indem man die Energieniveaus nach Quantenzahlen entwickelt. Mit der zunehmenden Zahl von Messungen und ihrer immer höheren Genauigkeit steigt jedoch auch die Anzahl der benötigten Entwicklungskoeffizienten. Es bietet sich an, die Vielfalt der spektroskopischen Konstanten für die verschiedenen isotopensubstituierten Varianten des Moleküls auf das massenunabhängige Schwingungs-Potential zurückzuführen. Die nötigen Verknüpfungsbeziehungen liefern störungstheoretisch gewonnene Formeln.
Aus diesen Tatsachen kann man nun bereits die meisten Vor- und Nachteile der störungstheoretischen Methode ablesen: Die Beziehungen für die Energieniveaus sind praxisnah und relativ einfach; durch Verwendung spezieller Koeffizienten (z.B. Resonanzkonstanten) kann man alle Besonderheiten eines Molekülspektrums zusätzlich zu seinen allgemeinen Eigenschaften berücksichtigen. Die Analyse solcher Besonderheiten ermöglicht oft einen tiefen Einblick in die Struktur des Moleküls. Andererseits ist die Vielfalt der Konstanten für die verschiedenen Näherungen und die verschiedenen Typen von Molekülen oft nur noch schwer überschaubar; so ist es zum Beispiel nahezu unmöglich, ein allgemeines Computerprogramm

zur Bestimmung von spektroskopischen Konstanten aus gemessenen Schwingungs-Rotations-Linien zu schreiben. Die Ableitung der Formeln, welche die einzelnen Koeffizienten mit den Kraftkonstanten verbinden, mit Hilfe der Störungsrechnung bzw. der Kontakttransformationen ist sehr umständlich und langwierig. Allerdings kann dann mit diesen Beziehungen aus einer hinreichenden Zahl von experimentellen Daten das Molekülpotential abgeleitet werden, was für die anderen Methoden gegenwärtig noch nicht möglich ist. Aus den Kraftkonstanten wiederum, die das Potential beschreiben (aus experimentellen Daten oder durch ab initio-Rechnungen gewonnen), kann man die spektroskopischen Konstanten für alle beliebigen isotopensubstituierten Varianten des Moleküls berechnen. Es zeigt sich (z.B. beim Wasser, siehe Kapitel E 2.), daß diese Konstanten nicht nur die Energiewerte gut wiedergeben, welche in die Berechnung der Kraftkonstanten eingegangen waren, sondern auch eine recht genaue Voraussage von zusätzlichen Linien auch für andere Isotope ermöglicht. Obwohl die Störungsrechnung nur für eine geringe Anharmonizität des Potentials und die gewöhnlich verwendete Potenzreihenentwicklung des Potentials nur für geringe Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gelten, werden meistens auch Energieniveaus mit sehr hohen Frequenzen mit derselben relativen oder gar absoluten Genauigkeit wiedergegeben wie die tieferliegenden. Die störungstheoretische Methode liefert auf diese Weise gegenwärtig meist die besseren Ergebnisse. Trotz dieser Tatsache kann man aber nie sicher sein, ob man alle relevanten Wechselwirkungsglieder (z.B. Resonanzen) des Moleküls berücksichtigt hat. Das gilt vor allem dann, wenn man aus ab initio-Kraftkonstanten die Energieniveaus eines Moleküls vorhersagen will, das bisher noch nicht beobachtet werden konnte (siehe Kapitel E 3.). Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist es, daß bisher keine Wellenfunktionen berechnet werden

können, da die entsprechenden störungstheoretischen Formeln dafür noch wesentlich komplizierter sind als die für die spektroskopischen Konstanten. Dieser Nachteil kommt eigentlich jedoch erst seit kurzer Zeit zum Tragen, da früher kaum systematische Intensitätsmessungen durchgeführt wurden und somit kein besonderes Interesse bestand, die einzelnen Wellenfunktionen genau zu kennen.
Ein wesentlicher Vorteil der Störungsmethode liegt in der geringen Rechenzeit: Aus den Kraftkonstanten eines Moleküls lassen sich in kurzer Zeit (beim Wasser in ca. 30 Sekunden) die spektroskopischen Konstanten für alle Isotopenvarianten berechnen, wobei der benötigte Kernspeicher weniger als 480 K bytes für das Programm FORCEC und die Daten beträgt. Aus diesen Koeffizienten kann man, ebenfalls in einigen Sekunden, die Energie aller beliebigen Schwingungs-Rotations-Niveaus der einzelnen Isotope berechnen, wobei die Genauigkeit nur vom Kraftkonstanten-Satz abhängt, aber nicht von den übrigen Eingabedaten.

Die zweite Methode, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Variationsmethode (siehe Anhang II und Kapitel B 3.4.,4.8. und 4.9.). Sie wurde erst vor wenigen Jahren erstmals benützt / 26,64 /, wobei die in dieser Arbeit durchgeführte analytische Integration des Hamiltonoperators bisher nur von Suzuki / 64,65 / für zweiatomige Moleküle und von Perić / 66 / für Schwingungen des HCN-Moleküls angewandt wurde. Die Variationsmethode wird noch selten verwendet, hauptsächlich von quantenchemischen Gruppen. Das hat mehrere Gründe: Die ab initio-Berechnung der Schwingungs-Potentiale von Molekülen erfolgt ebenfalls nach der Variationsmethode, sodaß es naheliegt, auch die Schwingungs-Rotations-Niveaus, die sich daraus ergeben, mit derselben Methode zu bestimmen. Zudem hat sie gegenüber der störungstheoretischen Methode einige wesentliche Vorteile. Wenn man das Pro-

gramm allgemein genug faßt, so kann man die Aufstellung der Säkularmatrix vollkommen unabhängig vom untersuchten Molekül halten; nur der Unterschied im Hamiltonoperator für lineare und nichtlineare Moleküle spielt noch eine Rolle. Da auf jeden Fall alle Matrixelemente berechnet werden, werden automatisch alle Wechselwirkungen und Resonanzen berücksichtigt. Anschließend werden bei der numerischen Diagonalisierung der Säkularmatrix nicht nur die Energie-Eigenwerte, sondern auch die Eigenvektoren berechnet, welche die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen nach den Basisfunktionen darstellen. Wenn man dann noch zusätzlich zum Potential (z.B. ebenfalls aus ab initio-Rechnungen) die Hyperflächen des Dipolmomentes und der Polarisierbarkeit kennt, so kann man auch noch Übergangswahrscheinlichkeiten und Intensitäten berechnen.

Ein erheblicher Nachteil der Variationsmethode ist dagegen der hohe Rechenaufwand. Während bei der störungstheoretischen Methode die Auswahl und Aufstellung der Formeln für die spektroskopischen Konstanten den Hauptteil der Arbeit ausmacht und die Rechenzeit des Computers nur gering ist, ist das bei der Variationsmethode genau umgekehrt. Da hier die Genauigkeit der Rechnung wesentlich von der Größe des Basissatzes der Wellenfunktionen abhängt, benötigt man möglichst viel Kernspeicher für die Säkularmatrix, in den Rechnungen dieser Arbeit bis zu 2000 K bytes. Rechnungen mit einem so großen Speicherbedarf wären noch vor einigen Jahren nicht möglich gewesen und können auch heute nur an wenigen großen Maschinen durchgeführt werden. Gleichzeitig mit der Dimension N der Säkularmatrix steigt auch die Rechenzeit für die Diagonalisierung erheblich an (mindestens mit N^2). Will man zum Beispiel aus den Kraftkonstanten des Wassers die Energieniveaus für alle seine 18 Isotope bestimmen, so braucht man zunächst für die Transformation auf Normalkoordinaten

auf jeden Fall eine CPU-Zeit von ungefähr 20 Sekunden. Für die störungstheoretische Berechnung der spektroskopischen Konstanten und dann der Schwingungs-Rotations-Energieniveaus bis zu den höchsten beobachteten Frequenzen benötigt man nochmals etwa 20 Sekunden Rechenzeit, bei einem Kernspeicherbedarf von insgesamt 480 K bytes. Bei Verwendung der Variationsmethode braucht man dagegen 18 mal 5 bis 10 Minuten CPU-Zeit, also rund 2 Stunden, bei 2000 K bytes Kernspeicher, wobei zusätzlich meist auch noch die Genauigkeit der Ergebnisse geringer ist als bei der störungstheoretischen Methode und höhere Niveaus sowieso zunehmend unsicherer werden. Für die Kraftkonstanten, welche mit Hilfe von störungstheoretischen Formeln aus experimentellen Daten bestimmt wurden, liegt das neben den Basissatz-Effekten zum Teil daran, daß diese Kraftkonstanten eben der Störungsmethode angemessen sind und bei der Rückrechnung eine gute Übereinstimmung mit den Ausgangsdaten zeigen müssen, während sich bei der Verwendung der Variationsmethode Ungenauigkeiten ergeben. Dieses Problem würde nur verschwinden, wenn man im Rahmen der Variationsmethode eine Anpassung der Kraftkonstanten an die gemessenen Spektren durchführen könnte. Das ist jedoch zur Zeit nicht möglich. Wenn man andererseits von den ab initio-Kraftkonstanten ausgeht, so sollten die beiden Methoden im Prinzip vergleichbare Ergebnisse liefern. Auch hier ist jedoch die Variationsmethode in den meisten Fällen weniger genau, da die benützten Basissätze mit bis zu 225 Funktionen offensichtlich für dreiatomige Moleküle noch immer nicht ausreichen (siehe Kapitel E 2.,3.). Größere Basissätze erfordern aber wiederum erheblich mehr Speicherplatz. Da erfahrungsgemäß auch Zustände mit großen Quantenzahlen noch spürbare Beiträge zu den untersten Zuständen liefern können, muß man bei den Basisfunktionen möglichst weit gehen, meistens bis zu Zuständen, deren Energie weit oberhalb der

Dissoziationsenergie des Moleküls oder oberhalb von inneren Potentialschwellen liegen. Da durch den Potenzreihenansatz des Potentials diese Erscheinungen nicht oder nur ungenau beschrieben werden, kann das zu erheblichen Ungenauigkeiten bei der Rechnung führen (siehe Kapitel E 1.).
Ein weiterer Nachteil der Variationsmethode ist es, daß eine Analyse der Rechenergebnisse kaum möglich ist; man kann allenfalls die einzelnen Beiträge zur Säkularmatrix ausdrucken lassen. Die numerischen Matrixelemente vermitteln jedoch nur ein schlechtes Bild der verschiedenen Wechselwirkungen, Resonanzen und der Einflüsse der einzelnen Kraftkonstanten auf die Energieniveaus.
Manche Nachteile des in dieser Arbeit verwendeten Verfahrens der Variationsmethode kann man durch ein anderes Vorgehen vermeiden, wobei man jedoch wiederum andere Nachteile in Kauf nimmt:
Whitehead und Handy / 67-69 / und Carney,Kern / 70,71 / haben die Energieniveaus dreiatomiger Moleküle berechnet, wobei die Elemente der Säkularmatrix numerisch bestimmt wurden. Dadurch ergibt sich eine weitere Vereinfachung der Formeln, die programmiert werden müssen, da die analytische Integration über die verschiedenen Potenzen von q und $\hat{p}$ wegfällt und durch eine numerische Integrationsmethode ersetzt wird. Man muß dann den inversen effektiven Trägheitstensor nicht nach den Normalkoordinaten entwickeln, sondern kann ihn numerisch invertieren. Für das Schwingungs-Potential kann man beliebige Potentialansätze verwenden, die z.B. das asymptotische Verhalten oder innere Energiemaxima, Doppelminima usw. besser beschreiben als der Potenzreihenansatz.
Obwohl in den angegebenen Arbeiten solche Fragen nicht behandelt werden, kann man vermuten, daß ein wesentliches Problem dieses Verfahrens die Auswahl der Stützstellen für die numerische Integration ist. Um hinreichend gute Matrixelemente zu erhalten, muß man die Werte des Potentials und

des inversen effektiven Trägheitstensors jeweils für eine ausreichende Zahl von Kernkonfigurationen explizit bestimmen. Wenn man von nur insgesamt 100 Stützstellen ausgeht, so ergeben sich bei einer Basis von 220 Funktionen 2.5Millionen ($=220\cdot\frac{221}{2}\cdot100$) Stützwerte, wodurch natürlich die Rechenzeit gegenüber der analytischen Methode erheblich ansteigt. Da bei diesem Vorgehen nur noch die Matrixelemente über den gesamten Hamiltonoperator berechnet werden, kann man nun noch schlechter die verschiedenen Beiträge zu den Energie-Eigenwerten analysieren. Andererseits erhält man bei Verwendung eines hinreichend guten Potentialansatzes eine Säkularmatrix, die überall, nicht nur näherungsweise für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gilt.
Wenn die Elemente der Säkularmatrix numerisch berechnet werden, so ergibt sich die Möglichkeit, diese Elemente erst nach und nach zu bestimmen und die Energie-Eigenwerte iterativ zu berechnen, wie das im ab initio-Programm nach der CIMI-Methode / 56 / bereits getan wird. Dadurch könnte man mit weniger Speicherplatz auskommen bzw. die Anzahl der Basisfunktionen wesentlich vergrößern. Allerdings ist dieses Verfahren wieder nur eine Näherung, sodaß erst explizite Rechnungen Aufschlüsse über die Qualität der Ergebnisse geben könnten.
Ein weiteres Verfahren zur Aufstellung der Matrixelemente haben Whitehead und Handy / 72 / vorgeschlagen: Die Elemente der Säkularmatrix werden wie oben numerisch berechnet, wobei jedoch kein expliziter Potentialausdruck verwendet wird. Statt dessen werden in ab initio-Rechnungen die Werte des Schwingungs-Potentials an den benötigten Stützstellen bestimmt. Dieses Vorgehen erscheint zunächst verlockend, da jetzt keinerlei Entwicklungen mehr im Hamiltonoperator vorkommen; in der Praxis ist es jedoch für Rechnungen mit höherer Genauigkeit nicht anwendbar. Wenn man beispielsweise

beim Wassermolekül für die Integration über jeden der drei Schwingungsfreiheitsgrade nur 6 Stützstellen verwendet (was sicher keine sehr guten Ergebnisse liefert, da dadurch nur Polynome bis zum fünften Grad exakt dargestellt werden), so benötigt man bereits 6^3=144 Punkte auf der Potentialhyperfläche. Da jeder dieser Punkte in der Genauigkeit, wie sie in der vorliegenden Arbeit erreicht wurde, eine CPU-Zeit von rund 2 Stunden benötigt (SCF,Transformation,CI), ergäbe sich somit ein unverantwortlich hoher Aufwand an Rechenzeit.

Zusammenfassend kann man zu den verschiedenen Methoden folgendes sagen:
Die störungstheoretische Methode läßt zur Zeit als einzige die Bestimmung von Kraftkonstanten aus spektroskopischen Daten zu; sie ist bei weitem die am wenigsten aufwendige, verlangt jedoch eine tiefere Kenntnis der theoretischen Grundlagen. Mit der Variationsmethode lassen sich dagegen auch ohne exakte Kenntnis der Theorie Schwingungs-Rotations-Niveaus und -Wellenfunktionen berechnen, wobei jedoch die Genauigkeit meistens geringer ist als bei der Störungsmethode, während die Rechenzeit erheblich ansteigt. Die analytische Integration des Hamiltonoperators ermöglicht noch eine relativ umfangreiche Analyse der einzelnen Beiträge zur Säkularmatrix, während es die numerische Integration erlaubt, Potentialansätze zu verwenden, welche die Punkte der Hyperfläche überall beliebig gut wiedergeben.
Jede dieser Methoden besitzt jedoch auch deutliche Nachteile und man sollte bei der genauen Analyse eines Moleküls jeweils mehrere Methoden verwenden. Außerdem sollte man nie von "den " Kraftkonstanten des Moleküls sprechen, da die Werte dieser Entwicklungskoeffizienten des Potentials immer auch etwas von der verwendeten Methode abhängen. Es ist daher nicht erstaunlich, wenn Kraftkonstanten, die aus experimentellen Daten mit Hilfe der störungstheoretischen Formeln gewonnen wurden, nach einer Variationsrechnung die experimentellen Ausgangsdaten nicht perfekt wiedergeben / 68,69,72 /.

E) Durchgeführte Rechnungen

In dieser Arbeit werden Schwingungs-Rotations-Energieniveaus und -Wellenfunktionen vorgestellt, welche nach zwei grundlegend verschiedenen Methoden berechnet wurden, der störungstheoretischen und der Variationsmethode. Im Rahmen der Diplomarbeit / 53 / wurden aus experimentellen Daten mit Hilfe der störungstheoretischen Formeln die Kraftkonstanten für das NO_2, das Ozon / 73 / und das Wassermolekül / 74 / bestimmt. Für das Wasser konnten sie bereits damals mit vorläufigen ab initio-Kraftkonstanten verglichen werden. Als Vorbereitung zu der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die Untersuchungen am Wasser fortgesetzt / 75 /. Anschließend wurden, ebenfalls mit den störungstheoretischen Beziehungen, aus den ab initio-Kraftkonstanten einiger dreiatomiger linearer Moleküle ihre Schwingungs-Rotations-Niveaus bestimmt / 76,77 /. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Energieniveaus und Wellenfunktionen derselben Moleküle mit Hilfe der Variationsmethode bestimmt, wobei zur Abschätzung der erreichbaren Genauigkeit zunächst umfangreiche Testrechnungen durchgeführt wurden.

1. Testrechnungen an zweiatomigen Molekülen (HCl, CO)

Der Hamiltonoperator für zweiatomige Moleküle mit dem einparametrigen Potential und die daraus folgenden Formeln sind noch relativ einfach (siehe Kapitel B 3.). Wegen dieser guten Überschaubarkeit bieten sich zweiatomige Moleküle als günstige Objekte für Testrechnungen an. Außerdem ist die Arbeit von Suzuki über HCl und CO / 64 / die erste auf diesem Gebiet und bisher die einzige, in der in größerem Umfang die beiden Rechenmethoden (störungstheoretische und Variationsmethode) und verschiedene Kraftkonstanten-

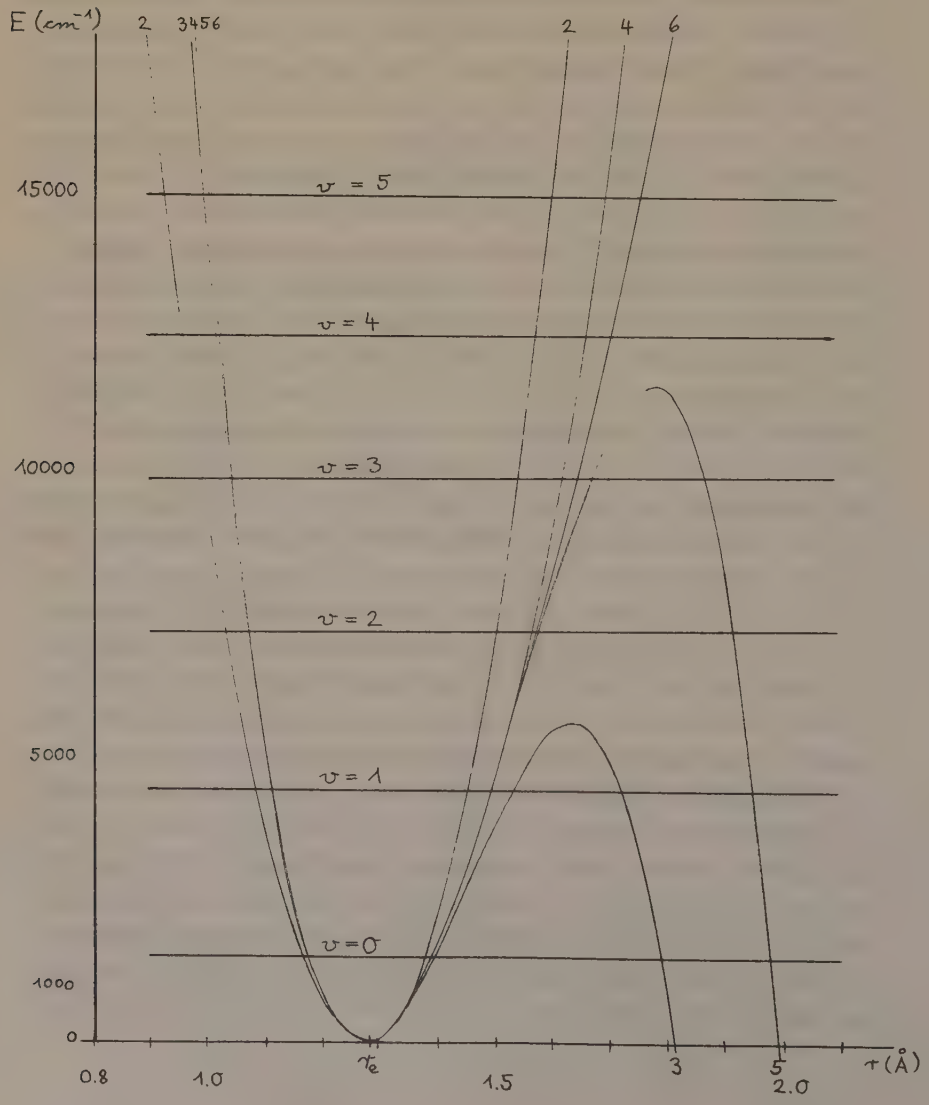
Sätze getestet und verglichen werden. In einer späteren Arbeit über CO_2 und CS_2 / 65 / war das in diesem Ausmaß bereits nicht mehr möglich, da selbst für diese symmetrischen linearen Moleküle der Hamiltonoperator und die daraus abgeleiteten Ausdrücke bereits sehr kompliziert sind.
Die Arbeit von Suzuki ergab, daß bei einer Verwendung von 30 Schwingungs-Basisfunktionen für die Variationsrechnung keine wesentlichen Einflüsse mehr vom Abbrechen der Entwicklung der Wellenfunktionen herrühren; die Energieniveaus sind konvergiert. Dagegen stellte es sich heraus, daß die Vernachlässigungen, welche durch das Abbrechen der Potenzreihenentwicklung des Potentials nach der 6. Ordnung entstehen, noch deutliche Ungenauigkeiten verursachen. Beim HCl ergeben sich für die höchsten gemessenen Schwingungsenergien (bis 13600 cm^{-1}) Diskrepanzen von bis zu 2%, beim CO allerdings wesentlich weniger. Bei einer Anpassung von Kraftkonstanten bis zur 8. Ordnung an die gemessenen Frequenzen verschwanden diese Unterschiede fast völlig. Daraus kann man sehen, daß unter Umständen, vor allem für hydrierte Moleküle, noch Potentialkonstanten von hoher Ordnung wesentlich zu den Energien auch der unteren Niveaus beitragen können. Andererseits zeigt es sich, daß für manche Moleküle (z.B. CO) die Variationsmethode ebenso gute Ergebnisse liefert wie die Störungsmethode. Allerdings muß man dazu bereits Wellenfunktions-Basissätze von 30 oder mehr Funktionen verwenden.
In der vorliegenden Arbeit wurden nun zunächst die Schwingungs-Rotations-Niveaus von HCl und CO mit den verschiedenen von Suzuki angegebenen Kraftkonstanten-Sätzen bestimmt. Um die Wellenfunktions-Programme zu testen, wurden dazu die Programmzweige für zweiatomige Moleküle (für Kraftkonstanten bis zur 8. Ordnung) und für lineare Moleküle (für Potentialkonstanten bis zur 4. Ordnung) benützt. Dabei konn-

ten die Ergebnisse von Suzuki exakt reproduziert werden. Um zusätzlich ein Bild von den Einflüssen der einzelnen Kraftkonstanten und der Größe des Basissatzes auf die Energieniveaus zu gewinnen, wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen einerseits die Zahl der Kraftkonstanten von eins (f_2) bis fünf ($f_2,\ldots,f_6$) und andererseits die Zahl der Basisfunktionen schrittweise vergrößert wurde (von v_{max}=5 bis 35 um Δv=1 und zusätzlich für v_{max}=40,50,60,80). Für die Berechnung der Rotationsniveaus wurden die Funktionen bis zu J_{max}=2 bis 5 verwendet, wobei gleichzeitig v_{max} zwischen 5 und 30 variiert und die verschiedenen Kraftkonstanten-Sätze verwendet wurden. Dabei ergaben sich folgende Resultate: Das Schwingungs-Grundniveau (v=0) war bereits bei Verwendung von 8 Basisfunktionen (v_{max}=7) bis auf seinen endgültigen Wert konvergiert. Für die höheren Niveaus braucht man dazu durchschnittlich jeweils zwei Funktionen mehr, wobei sich die verschiedenen Kraftkonstanten-Sätze in dieser Hinsicht etwas voneinander unterscheiden; außerdem konvergieren die höheren Niveaus immer langsamer, da sie wegen der zunehmenden Asymmetrie des Potentials immer stärker von den harmonischen Werten abweichen. Die Rotationsniveaus verhalten sich ganz analog, wobei man jedoch entsprechend den kleineren Zahlenwerten die Konvergenzgrenze auf 10^{-6} cm^{-1} statt auf 10^{-2} cm^{-1} festsetzen muß.

Die Größe der Basissätze wirft ein erhebliches Problem der Variationsmethode auf: Die Dissoziations-Energie des HCl-Moleküls beträgt D_o^o = 4.430 eV ≈ 35700 cm^{-1} / 78 /. Dagegen liegt die harmonische Frequenz der Schwingungen mit v=12 mit 37389 cm^{-1} bereits darüber, erst recht natürlich die von v=30 mit 91228 cm^{-1} und von v=80 mit 240783 cm^{-1}. Da bei der numerischen Diagonalisierung die niedriger liegenden Niveaus um die Wechselwirkungs-Terme verkleinert, die höherliegenden aber vergrößert werden, sind die ent-

sprechenden Energie-Eigenwerte bei Berücksichtigung der Anharmonizitäten noch erheblich höher (z.B. ist für v_{max}=30 dieses Niveau bei 409444 cm^{-1}). Das bedeutet, daß auch zu den untersten Niveaus (etwa ab v=2) noch Zustände wesentlich beitragen, die erheblich über der Dissoziationsgrenze liegen und für die der Potenzreihenansatz des Potentials unsinnig ist, während auch die besten bekannten Potentialansätze über diesen weiten Bereich hinweg insgesamt nur eine geringe Genauigkeit haben. Es ist daher erstaunlich, wie gut dennoch die Ergebnisse der Rechnungen mit den Kraftkonstanten bis zur 4. bzw. 6. Ordnung sind. Diese Potentialkurven haben noch einen annähernd harmonischen Potentialverlauf (siehe Abbildung 5); ihre Wendepunkte liegen weit oberhalb der höchsten berücksichtigten Energiewerte. Dagegen besitzen die Kurven aus den Kraftkonstanten bis zur 3. und 5. Ordnung tiefliegende Energiemaxima, für (f_2,f_3) bei $\Delta r \approx 0.37$ Å mit etwa 5600 cm^{-1} und für $(f_2,\ldots,f_5)$ bei $\Delta r \approx 0.52$ Å mit 11500 cm^{-1} Höhe. Bereits die Schwingungs-Niveaus mit v=2 bzw. v=4 liegen oberhalb dieser Barrieren. Das führt dazu, daß bei hinreichender Größe des Basissatzes ($\approx v_{max}$=10) auch Niveaus berechnet werden, die jenseits dieser Barriere liegen und sogar negativ werden können.Bereits vorher werden aber natürlich die Ergebnisse dadurch beeinflußt, daß wegen des Tunneleffektes auch jenseits der Schwelle reelle Zustände möglich sind und daher die Wellenfunktionen dort nicht verschwinden. Diese Verhalten zeigt, daß man bei der Auswahl des Potentialansatzes sehr vorsichtig sein muß, da z.B. auch echte Schwingungsbarrieren, die durch das Potential beschrieben werden, zu ähnlichen Effekten führen können (siehe Kapitel E 3.). Wesentliche Hinweise bieten in solchen Fällen eine Untersuchung des Konvergenzverhaltens der Niveaus in Abhängigkeit von der Zahl der Basisfunktionen und eine Analyse der Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen.

Abbildung 5 : Potentialkurve des HCl-Moleküls bei Berücksichtigung der Kraftkonstanten bis zur zweiten ("2"), dritten ("3"), vierten ("4"), fünften ("5") und sechsten ("6") Ordnung, sowie die untersten Schwingungsniveaus.



Die Beiträge der einzelnen Kraftkonstanten zu den Energieniveaus zeigen ebenfalls die Einflüsse der Form der Potentialkurve. Wenn man zur harmonischen Kraftkonstanten f_2 noch f_3 hinzunimmt, so verringern sich die berechneten Frequenzen der unteren Niveaus um 3-10%. Diese Erniedrigung wird durch die Hinzunahme von f_4 teilweise aufgehoben, sodaß nur noch eine Korrektur von etwa -1 bis -2% übrigbleibt. Die Kraftkonstante f_5 beeinflußte den Wert wieder stärker, von -1 bis -3%, während f_6 den Gesamtbeitrag der fünften und sechsten Ordnung auf etwa -1% senkt.
Die expliziten Ergebnisse der Rechnungen am HCl und CO sollen hier nicht wiedergegeben werden, da sie mit denen von Suzuki / 64 / voll übereinstimmen.

2. Rechnungen am Wasser-Molekül

Das Wassermolekül ist mit 39 beobachteten Schwingungsbanden für das $H_2^{16}O$, 9 Banden für das $D_2^{16}O$ und 10 für das $HD^{16}O$, sowie weiteren Banden für andere Isotopenvarianten eines der am besten untersuchten mehratomigen Moleküle. Da es außerdem mit einem Ray'schen Parameter κ von etwa -0.5 auch den Prototyp eines asymmetrischen Kreisels darstellt und starke Resonanzen (Darling-Dennison- und Fermi-Resonanz) zeigt, dient es immer wieder dazu, um in Vergleichsrechnungen verschiedenster Art die Qualität der jeweiligen Methode zu überprüfen. Da andererseits noch längst nicht alle Effekte verstanden sind, welche beim Wasser auftreten, ist der Anreiz zu genauen Untersuchungen groß / 79 /.

2.1 Störungstheoretische Methode

Im Rahmen der Diplomarbeit / 53 / wurden die Kraftkonstanten des Wasser-Moleküls mit Hilfe des Programms von Hoy, Mills, Strey / 44 / an die experimentellen Schwingungsniveaus von $H_2^{16}O$ und $D_2^{16}O$ und an die Rotationskonstanten der einzelnen Schwingungs-Zustände angepaßt / 74 /. Gleichzeitig wurden bereits aus Punkten der Potential-Hyperfläche, welche in ab initio-Rechnungen gewonnen wurden, die Gleichgewichtslage und die Kraftkonstanten bis zur 4. Ordnung bestimmt. Diese Untersuchung wurde anschließend mit Rechnungen höherer Genauigkeit fortgesetzt / 75 /.
Seit einigen Jahren wird der Elektronengrundzustand des Wassers aus den obengenannten Gründen in genauen quantenchemischen Rechnungen immer wieder untersucht / 75,80,81 /. Die hier verwendete ab initio-Methode wurde in den Kapiteln B 2. und C 1. bereits kurz beschrieben. Als Basisfunktionen wur-

den Gauß'sche Orbitale (GTO's) verwendet; der gesamte Basissatz bestand aus (13s,8p,2d)-Funktionen am Sauerstoff und je (8s,2p)-Funktionen an den Wasserstoffkernen, also aus insgesamt $(13\cdot1+8\cdot3+2\cdot5)+2\cdot(8\cdot1+2\cdot3) = 75$ Funktionen, die jedoch auf insgesamt 52 Funktionen kontrahiert wurden ([7s,5p,2d] für O und [4s,2p] für H).
Die SCF-Rechnung ergibt im Minimum der Potentialkurve bei r_e= 0.9387Å und α_e=106.48° (experimentell: r_e= 0.9572Å und α_e= 104.52°) eine Energie von -76.064140 h (1 Hartree $\approx$ 27.2 eV $\approx$ 219474 cm^{-1}). Die daran anschließende CI-Rechnung, die alle einzeln und doppelt angeregten Elektronenzustände berücksichtigt (hier mit CI-S,D abgekürzt), verbessert das auf -76.333723 h an der Stelle r_e= 0.9501 Å und α_e= 105.33°. Da auf dieser Stufe der Rechnung bereits bis zu 30380 Konfigurationen berücksichtigt werden müssen, ist eine zusätzliche Einbeziehung höherer Anregungen nicht möglich. Man kann jedoch mit Hilfe einer Extrapolationsformel gewisse Beiträge der Quadrupolanregungen zur Energie abschätzen. Für das Wassermolekül erhält man damit offensichtlich die wesentlichen Terme, denn die Energie verbessert sich nunmehr auf E(CI-S,D,Q) = -76.348304 h (aus experimentellen Daten wurde ein Wert von -76.4807 h berechnet) an der Stelle r_e= 0.9545Å und α_e= 104.98°, was eine Abweichung vom Experiment von nur noch -0.3% im OH-Abstand und von +0.4% im Winkel, sowie von etwa +0.2% bei der Gleichgewichts-Energie ausmacht. Die Kraftkonstanten, welche man aus den jeweils 53 berechneten Potentialpunkten in den verschiedenen Näherungen der ab initio-Rechnung erhält, verbessern sich in ähnlicher Weise. So ist etwa die Kraftkonstante f_{11} , die wichtigste harmonische Kraftkonstante, in der SCF-Näherung um 18% zu groß gegenüber dem aus Experimenten gewonnenen Wert, in CI-S,D und CI-S,D,Q dagegen nur noch um 6% bzw. 2%.
Bestimmt man nun aus den Kraftkonstanten f in inneren Koordi-

naten die Potentialkonstanten φ in dimensionslosen Normalkoordinaten (siehe Kapitel B 4.6.) und daraus wiederum die spektroskopischen Konstanten (Kapitel B 4.7.), so hat man analoge Abweichungen von den direkt aus dem Experiment bestimmten Daten, nämlich z.B. für ω_1 +8.6% für SCF, +3.2% für CI-S,D und +1.0% für CI-S,D,Q. Für ω_2 liegen die entsprechenden Werte bei +5.8%, +2.0% und +1.1%, und für ω_3 bei +8.3%, +3.1% und 1.0%.
Da die Schwingungs-Energien hauptsächlich von den harmonischen Grundfrequenzen abhängen, erhält man für sie ähnlich gute Übereinstimmungen mit dem Experiment.
Da die Ergebnisse der störungstheoretischen Rechnungen am Wasser bereits früher genau besprochen wurden / 53,74,75 /, sollen in den Tabellen 1 bis 6 im folgenden Abschnitt nur noch die wichtigsten Ergebnisse zum Vergleich mit den variationstheoretisch gewonnenen Resultaten aufgeführt werden.

2.2. Variationsmethode

Die wenigen Arbeiten, die bisher zur Berechnung der Schwingungs-Rotations-Niveaus und -Wellenfunktionen mit Hilfe der Variationsmethode erschienen sind, beschäftigen sich meist mit dem Wassermolekül / 68-71 /, wobei verschiedene Rechenwege eingeschlagen wurden (siehe Kapitel D). Eine Arbeit über das Wasser, welche die analytische Bestimmung der Matrixelemente verwendet, ist jedoch bisher nicht erschienen.
Leider sind in allen diesen zitierten Arbeiten keine konkreten Angaben enthalten über das Konvergenzverhalten der Energieniveaus in Abhängigkeit von der Zahl der Basisfunktionen. Das ist jedoch gerade hier sehr wichtig, da es unmöglich ist, für jeden Schwingungsfreiheitsgrad alle Basisfunk-

tionen bis $v_{max}=30$ oder mehr zu berücksichtigen, so wie das für zweiatomige Moleküle der Fall ist. Es erschien daher dringend nötig, im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst eine Reihe von Testrechnungen zu diesem Problem durchzuführen. Da die in der Diplomarbeit aus den experimentellen Daten abgeleiteten Kraftkonstanten das bisher beste Potential des Wassers darstellen dürften, wurden sie in diesen Testrechnungen verwendet. Dann wurden, ausgehend vom Basissatz ($v_{1,max}=1, v_{2,max}=1, v_{3,max}=1$) die einzelnen Quantenzahlen in 34 Rechnungen unabhängig voneinander bis maximal $v_{i,max}=8$ variiert, wobei sich zwischen $(v_1+1)\cdot(v_2+1)\cdot(v_3+1) = 8$ und 225 Basisfunktionen ergaben.

Dabei erhält man folgendes Ergebnis: Nach dem für zweiatomige Moleküle benützten Konvergenzkriterium (Konvergenz etwa bis zur experimentellen Meßgenauigkeit, d.h. $10^{-2}cm^{-1}$) ist bei den Rechnungen am Wasser nicht einmal das Schwingungs-Grundniveau konvergiert. Es ist jedoch so, daß ab dem Basissatz (4,4,4) bei Hinzunahme weiterer Funktionen die Frequenzen der einfach angeregten Schwingungen in den Stellen vor dem Komma konstant bleiben, während für höher angeregte Schwingungen oder für Kombinationstöne noch größere Änderungen zu verzeichnen sind. Da jedoch die Abweichung der mit der Variationsmethode berechneten Energieniveaus von den beobachteten Werten sowieso mehr als einige cm^{-1} beträgt, liefert auch eine Konvergenz bis zu dieser Größenordnung noch vernünftige Ergebnisse. Gegenüber den zweiatomigen Molekülen ist die Konvergenz der einzelnen Energiewerte offensichtlich etwas rascher, wohl wegen der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Schwingungen, was für jede von ihnen die Zahl der zugehörigen Basisfunktionen schneller ansteigen läßt als es $v_{i,max}$ angibt.

Diese Wechselwirkungen muß man bei der Auswahl der Basissätze berücksichtigen, sonst erhält man Eigenwerte von völlig un-

terschiedlicher Genauigkeit und unter Umständen sogar eine falsche Reihenfolge der Energieniveaus. Beim Wasser, das zur Punktgruppe $\mathcal{C}_{2v}$ gehört, sind die symmetrische Streckschwingung ν_1 und die Winkelschwingung ν_2 totalsymmetrisch (Rasse A_1), während die antisymmetrische Streckschwingung ν_3 zur Rasse B_1 gehört. Wegen $B_1 \times B_1 = A_1$ kann nun die doppelt angeregte Schwingung $2\nu_3$ mit ν_1 und ν_2 koppeln. Das kann man an den Veränderungen der Ergebnisse bei Erhöhung der maximalen Quantenzahlen für die einzelnen Schwingungen leicht sehen: Wird etwa $v_{3,max}$ von 1 auf 2 erhöht, so wird ν_3 sogar etwas größer, während dagegen ν_1 abnimmt, so wie es sein sollte. Erhöht man weiter auf $v_{3,max}=3$, so verbessert sich ν_3 beträchtlich, während ν_1 unverändert bleibt. Bei Erhöhung auf 4 bleibt wieder ν_3 unbeeinflußt und ν_1 wird etwas kleiner. Die Frequenz ν_2 verhält sich gleichzeitig analog wie ν_1, jedoch sind die Veränderungen nur geringfügig.
Wegen solcher Einflüsse und wegen der Tatsache, daß die Niveaus mit $v_2=0$ schneller konvergierten als die übrigen, wurde schließlich als günstigster Basissatz für die Berechnung der Schwingungs-Niveaus derjenige mit ($v_{1,max}=5, v_{2,max}=4, v_{3,max}=6$) ausgewählt; er umfaßt 210 Funktionen.
Bei der Berechnung der Rotationsniveaus kommen zu den Schwingungs-Quantenzahlen noch die Rotations-Quantenzahlen J und K hinzu. Daher kann man z.B. für $J_{max}=1, K_{max}=1$ nur noch bis zu maximal 55 Schwingungs-Basisfunktionen in die Rechnung einbeziehen. Es zeigt sich jedoch, daß die Größe dieses Basissatzes die Rotationsniveaus nur wenig beeinflußt. Andererseits ergeben sich dennoch unerwartet große Diskrepanzen (ca. 1%) zum Experiment. Ein genauer Vergleich mit den störungstheoretischen Ergebnissen zeigt, daß diese Unterschiede von den Vernachlässigungen im Hamiltonoperator herrühren: Für das Wasser sind die anharmonischen Korrekturen $\propto$ zu den Rotationskonstanten A_e, B_e, C_e ungewöhnlich groß und oft nega-

tiv, sodaß für höhere Schwingungsniveaus die Rotationsniveaus nicht wie üblich dichter beisammen liegen, sondern weiter auseinander. Im Programm von Hoy,Mills,Strey / 44 / werden die Beiträge zu den α's (Trägheitsterm,anharmonischer Term,Coriolisterm) analysiert. Für das Wasser sind die anharmonischen Terme am wichtigsten, die Coriolisterme und die Trägheitsterme sind klein. Sie rühren von den Gliedern $\hat{h}_{2,2}$, von $\hat{h}_{2,1} \propto \hat{h}_{2,1}/\Delta E$ und von $\hat{h}_{3,0} \propto \hat{h}_{1,2}/\Delta E$ im Hamiltonoperator her (siehe Anhang I und Kapitel B 4.8.). Da in dieser Arbeit nur die Beiträge zum Hamiltonoperator bis zur Größenordnung $\varkappa^4$ berücksichtigt wurden, fallen die Beiträge mit $\hat{h}_{2,2}$ ($\hat{=}\varkappa^6$) und $\hat{h}_{1,2}$ ($\hat{=}\varkappa^5$) weg und es bleibt nur der Coriolisterm übrig. Genau diesen Anteil der störungstheoretischen Korrektur geben jedoch die Ergebnisse der Variationsrechnung genau wieder. Da aber die Qualität der Resultate wegen der fehlenden Terme nur gering ist, sollen im Rahmen dieser Arbeit die Rotationsenergien für die verschiedenen Schwingungsniveaus nicht weiter besprochen werden. Wollte man die Rotationsniveaus mit entsprechender Genauigkeit wie in der störungstheoretischen Methode berechnen, so müßte man im Programm entweder alle Terme des Hamiltonoperators bis $\varkappa^6$ berücksichtigen oder man müßte von den Größenordnungen abgehen und statt dessen die Glieder des Hamiltonoperators nur nach Potenzen von q und $\hat{p}$ ordnen, ähnlich wie das aus praktischen Gründen für zweiatomige Moleküle bereits gemacht wurde.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen nun noch kurz die Ergebnisse der Rechnungen vorgestellt werden. Dabei soll aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr auf die Ergebnisse mit den verschiedenen Sätzen von Kraftkonstanten eingegangen werden, sondern es sollen nur die jeweils besten experimentellen und ab initio-Kraftkonstanten berücksichtigt werden. Da bei früheren Variationsrechnungen / 68-71 / anders vorgegangen wurde und meist nur die einfach angeregten Schwingungsniveaus

veröffentlicht wurden, erübrigt sich ein tabellarischer Vergleich. Carney und Kern / 17 / erhielten bei Verwendung sehr ähnlicher Kraftkonstanten wie die hier berücksichtigten und bei Berücksichtigung ähnlich großer Basissätze mit Hilfe der numerischen Integration der Matrixelemente ganz analoge Ergebnisse. Aus anderen Arbeiten / 71,72 / scheint zu folgen, daß bei Verwendung hinreichend guter Potentialansätze die Übereinstimmung der variationstheoretisch gewonnenen Frequenzen mit den experimentellen nahezu ebenso gut werden kann wie mit Hilfe der störungstheoretischen Ansätze. Allerdings ist die Form eines solchen Potentials noch problematisch.

In der Tabelle 1 sind die Gleichgewichtsgeometrie und die Kraftkonstanten f in inneren Koordinaten angegeben, welche iterativ an die experimentellen Daten angepaßt wurden / 53, 74 / bzw. welche aus 53 ab initio-Punkten auf der Potential-Hyperfläche bestimmt wurden / 75 /. Man sieht, daß eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Sätzen besteht, vor allem für die Konstanten niedriger Ordnung. Da aber die Bedeutung der einzelnen Kraftkonstanten für die Berechnung der Energieniveaus sehr verschieden und nur schwer überschaubar ist, kann ein wirklich sinnvoller Vergleich der verschiedenen Daten erst auf der Stufe der Schwingungsniveaus stattfinden, wo auch ein Vergleich mit direkt meßbaren Größen möglich ist. Aus den Daten von Tabelle 1 werden mit Hilfe des Programms FORCEC (siehe Kapitel C 3.) zunächst die"harmonischen Konstanten" bestimmt, die in Tabelle 2 angegeben sind. Anschließend werden die Kraftkonstanten f auf Potentialkonstanten in dimensionslosen Normalkoordinaten transformiert. Sie sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die mit einem Stern bezeichneten Konstanten konnten wegen fehlender experimenteller Daten nicht berechnet werden. Aus den ab initio-Konstanten sieht man, daß diese Daten nicht unbedingt gegenüber den übrigen vernachlässigbar sind; diese Ungenauigkeit bei den ex-

perimentellen Kraftkonstanten führt jedoch nicht zu gravierenden Fehlern bei den Niveaus.
Aus den Daten in den Tabellen 2 und 3 werden nun entweder mit Hilfe der störungstheoretischen Formeln die anharmonischen spektroskopischen Konstanten (Tabelle 4) bestimmt und daraus dann die Energieniveaus, oder es werden mit Hilfe der Variationsmethode direkt die Energie-Eigenwerte berechnet. In Tabelle 5 sind alle diese Ergebnisse aufgeführt. Man sieht, daß die störungstheoretisch aus den experimentellen Kraftkonstanten gewonnenen Ergebnisse fast exakt mit dem Experiment übereinstimmen. Die Variationsmethode liefert dagegen mit denselben Kraftkonstanten größere Abweichungen. Das mag teilweise auf noch zu kleine Basissätze zurückzuführen sein; hauptsächlich kommt es jedoch wohl daher, daß die Potenzreihen-Entwicklung des Potentials den wahren Potentialverlauf im Bereich der höchsten verwendeten Basisfunktionen nur noch schlecht beschreibt. Die ab initio-Rechnungen liefern allgemein meist einen etwas zu steilen Potentialverlauf und damit zu hohe Schwingungsenergien. Da außerdem die anharmonischen Terme fast alle zu groß sind, sind die ab initio-Ergebnisse etwas ungenauer als die der Anpassung an die experimentellen Daten. Auch hier liegt die störungstheoretische Methode meist günstiger (bis zu 1% Abweichung vom Experiment) als die Variationsmethode.
Dafür hat jedoch die Variationsmethode den Vorteil, daß sie auch die zu den Schwingungszuständen gehörenden Wellenfunktionen liefert. Die wichtigsten sind in Tabelle 6 angegeben. Da die Liste sonst unübersichtlich groß würde, sind nur solche Basisfunktionen ausgewählt, deren Koeffizienten größer sind als 0.1 . Diese Grenze bedeutet, daß alle Funktionen aufgeführt sind, deren Beitrag zur betreffenden Energie größer ist als $0.1^2 = 1\%$.

Tabelle 1 : Gleichgewichtsgeometrie und Kraftkonstanten des Wasser-Moleküls, abgeleitet aus experimentellen Daten / 53,74 / und aus ab initio-Rechnungen / 75 /. Die mit einem Stern bezeichneten Konstanten wurden in der Rechnung auf Null festgesetzt.

	aus exper. Daten	CI(S,D,Q)-Daten	
r_e	0.9572	0.9545	Å
α_e	104.52	104.98	Grad
f_{11}	8.449	8.617	aJ/Å^2
f_{12}	-0.100	-0.098	aJ/Å^2
f_{13}	0.199	0.256	aJ/Å
f_{33}	0.697	0.714	aJ
f_{111}	-60.17	-66.39	aJ/Å^3
f_{112}	-0.64	-0.53	aJ/Å^3
f_{113}	0.46	0.13	aJ/Å^2
f_{123}	-0.69	-0.62	aJ/Å^2
f_{133}	-0.68	-0.23	aJ/Å
f_{333}	-1.01	-0.72	aJ
f_{1111}	417.3	410.1	aJ/Å^4
f_{1112}	4.9	1.9	aJ/Å^4
f_{1113}	0*	-10.3	aJ/Å^3
f_{1122}	4.9	0.1	aJ/Å^4
f_{1123}	0*	4.8	aJ/Å^3
f_{1133}	2.4	5.4	aJ/Å^2
f_{1233}	1.4	-4.9	aJ/Å^2
f_{1333}	0*	0.2	aJ/Å
f_{3333}	0.1	-0.9	aJ

Tabelle 2 : Rotationskonstanten, harmonische Wellenzahlen und Corioliskonstanten für $H_2{}^{16}O$ in cm^{-1}, abgeleitet aus experimentellen Daten und aus ab initio-Rechnungen (Tabelle 1). Die nicht aufgeführten Corioliskonstanten sind Null.

	aus exper. Daten	aus CI(S,D,Q)-Daten
A_e	27.4357	27.8762
B_e	14.5968	14.5886
C_e	9.5277	9.5767
ω_1	3831.03	3868.83
ω_2	1651.16	1670.07
ω_3	3941.05	3980.09
$\zeta^C_{13}=-\zeta^C_{31}$	0.008417	-0.008119
$\zeta^C_{23}=-\zeta^C_{32}$	-0.999965	-0.999967

Tabelle 3: Anharmonische Potentialkonstanten für $H_2^{16}O$ in cm^{-1}, abgeleitet aus den Kraftkonstanten in Tabelle 1. Die mit einem Stern bezeichneten Konstanten wurden in der Rechnung auf Null festgesetzt.

	aus exper. KK	aus CI(S,D,Q)-KK
φ_{111}	-1924.90	-2071.55
φ_{112}	76.06	109.18
φ_{122}	192.21	337.62
φ_{133}	-1854.95	-2019.50
φ_{222}	-425.61	-289.07
φ_{233}	294.38	316.13
φ_{1111}	945.37	856.02
φ_{1112}	0 *	-43.07
φ_{1122}	-218.38	-357.39
φ_{1133}	867.63	842.56
φ_{1222}	0 *	140.55
φ_{1233}	0 *	-216.36
φ_{2222}	-72.24	-37.41
φ_{2233}	-337.08	-140.57
φ_{3333}	864.19	828.56

Tabelle 4 : Anharmonische spektroskopische Konstanten für $H_2{}^{16}O$ in cm^{-1}, abgeleitet aus den Kraftkonstanten in Tabelle 1.

	aus exper. KK	aus CI(S,D,Q)-KK
α_1^A	0.7495	0.905
α_2^A	-2.8966	-2.742
α_3^A	1.2656	1.395
α_1^B	0.2456	0.261
α_2^B	-0.0282	-0.153
α_3^B	0.0774	0.117
α_1^C	0.1953	0.219
α_2^C	0.1720	0.143
α_3^C	0.1461	0.175
x_{11}	-42.04	-62.9
x_{12}	-17.67	-14.9
x_{13}	-162.38	-232.6
x_{22}	-19.49	-18.5
x_{23}	-18.15	46.2
x_{33}	-47.42	-66.9
γ_D	-77.18	-113.0
γ_F	-192.49	-337.6

Tabelle 5 : Schwingungs-Energieniveaus von $H_2^{16}O$ in cm^{-1}; experimentelle Daten / 53 / und Daten, berechnet aus den experimentellen und den ab initio-Kraftkonstanten mit Hilfe der störungstheoretischen und der Variationsmethode.

	experim.	aus exper. KK		aus CI(S,D,Q)-KK	
v_1, v_2, v_3	Daten	stör.M.	Var.M.	stör.M.	Var.M.
0, 0, 0	0	0	0	0	0
0, 1, 0	1594.59	1595	1585	1649	1641
0, 2, 0	3151.63	3150	3140	3261	3254
1, 0, 0	3657.05	3657	3720	3619	3672
0, 0, 1	3755.92	3756	3815	3753	3816
0, 3, 0	4666.81	4667	4693	4835	4845
1, 1, 0	5234.99	5234	5263	5253	5266
0, 1, 1	5331.24	5333	5362	5448	5477
0, 4, 0	6136.4	6145	6436	6373	6477
1, 2, 0	6775.0	6772	6778	6850	6856
0, 2, 1	6871.65	6870	6870	7106	7122
2, 0, 0	7201.4	7202	7462	7071	7334
1, 0, 1	7249.8	7251	7527	7140	7424
0, 0, 2	7445.0	7445	7609	7415	7594
1, 3, 0	8273.98	8271	8290	8410	8340
0, 3, 1	8373.6	8368	8389	8727	8752
2, 1, 0	8761.5	8761	8960	8701	8843
1, 1, 1	8807.05	8810	9021	8820	9005
0, 1, 2	9000.10	9003	9117	9145	9256

Tabelle 6 : Schwingungs-Wellenfunktionen von $H_2^{16}O$, berechnet aus experimentellen und ab initio-Kraftkonstanten mit Hilfe der Variationsmethode. Nur Koeffizienten größer als 0.1 sind berücksichtigt.

a) aus experimentellen Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0,0) = 0.987\cdot\varphi(0,0,0) + 0.154\cdot\varphi(1,0,0)$$

$$\Psi(0,1,0) = 0.984\cdot\varphi(0,1,0) + 0.141\cdot\varphi(1,1,0)$$

$$\Psi(0,2,0) = 0.969\cdot\varphi(0,2,0) + 0.171\cdot\varphi(0,3,0) + 0.124\cdot\varphi(1,2,0)$$

$$\Psi(1,0,0) = -0.154\cdot\varphi(0,0,0) + 0.928\cdot\varphi(1,0,0) + 0.309\cdot\varphi(2,0,0)$$

$$\Psi(0,0,1) = 0.950\cdot\varphi(0,0,1) + 0.288\cdot\varphi(1,0,1)$$

$$\Psi(0,3,0) = -0.178\cdot\varphi(0,2,0) + 0.939\cdot\varphi(0,3,0) + 0.246\cdot\varphi(0,4,0) + 0.106\cdot\varphi(1,3,0)$$

$$\Psi(1,1,0) = -0.146\cdot\varphi(0,1,0) + 0.927\cdot\varphi(1,1,0) + 0.293\cdot\varphi(2,1,0)$$

$$\Psi(0,1,1) = 0.948\cdot\varphi(0,1,1) + 0.282\cdot\varphi(1,1,1)$$

b) aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0,0) = 0.985\cdot\varphi(0,0,0) + 0.163\cdot\varphi(1,0,0)$$

$$\Psi(0,1,0) = 0.988\cdot\varphi(0,1,0) + 0.139\cdot\varphi(1,1,0)$$

$$\Psi(0,2,0) = 0.978\cdot\varphi(0,2,0) - 0.132\cdot\varphi(1,0,0) + 0.106\cdot\varphi(1,2,0)$$

$$\Psi(1,0,0) = -0.164\cdot\varphi(0,0,0) + 0.133\cdot\varphi(0,2,0) + 0.905\cdot\varphi(1,0,0) + 0.329\cdot\varphi(2,0,0) + 0.102\cdot\varphi(0,0,2)$$

$$\Psi(0,0,1) = 0.942\cdot\varphi(0,0,1) + 0.312\cdot\varphi(1,0,1)$$

$$\Psi(0,3,0) = 0.945\cdot\varphi(0,3,0) - 0.251\cdot\varphi(1,1,0) + 0.143\cdot\varphi(0,4,0)$$

$$\Psi(1,1,0) = -0.143\cdot\varphi(0,1,0) + 0.253\cdot\varphi(0,3,0) + 0.891\cdot\varphi(1,1,0) + 0.299\cdot\varphi(2,1,0) + 0.102\cdot\varphi(0,1,2)$$

$$\Psi(0,1,1) = 0.944\cdot\varphi(0,1,1) + 0.296\cdot\varphi(1,1,1)$$

3. Rechnungen an dreiatomigen Molekülen (HCN , HNC , HCO^+ , HOC^+ , HNN^+)

Seit der Entwicklung der Radioastronomie wurden im interstellaren Raum, vor allem aus einer Reihe von Dunkelwolken (z.B. im Orionnebel), eine große Zahl von Frequenzen beobachtet, die teilweise eindeutig den untersten Rotationsübergängen des Schwingungs-Grundzustands von bekannten Molekülen (H_2O, HCN, H_2CO usw.) zugeordnet werden konnten (siehe z.B. die Übersichtsartikel / 82-86 /). Diese Beobachtungen sind deshalb von besonderem Interesse, da in den Molekülwolken, aus denen die Signale kommen, der Entstehungsort für neue Sterne vermutet wird.
Einige der radioastronomisch beobachteten Linien konnten jedoch zunächst nicht erklärt werden; es lag die Vermutung nahe, daß es sich dabei um besonders instabile und reaktive Ionen und Radikale handeln könne, die wegen ihrer kurzen Lebensdauer bis dahin auf der Erde nicht beobachtet werden konnten. Im interstellaren Raum dagegen können diese Moleküle wegen der völlig anderen Verhältnisse (Dichte, Temperatur, Reaktionsdynamik) unter Umständen relativ stabil und häufig sein / 87-90 /.
Aufgrund der guten Ergebnisse, die beim Wassermolekül mit ab initio-Rechnungen erzielt werden konnten, bestand die Hoffnung, mit ähnlicher Genauigkeit auch die Rotations-Niveaus der für die nicht identifizierten Linien in Frage kommenden dreiatomigen linearen Moleküle bestimmen zu können und so eine sichere Zuordnung zu ermöglichen. Als Referenzmolekül zum Vergleich der erreichten Genauigkeit sollte dabei das HCN dienen, das mit den anderen vorgeschlagenen Molekülen isoelektronisch ist und dessen experimentelle Daten sehr genau bekannt sind. Die ab initio-Ergebnisse dieser Rechnungen an HCN usw. wurden zunächst mit der stö-

rungstheoretischen Methode weiterbehandelt / 76,77 /, inzwischen aber auch bereits mit der Variationsmethode. Die Ergebnisse sollen nun diskutiert werden.

3.1. Störungstheoretische Methode

Als Vergleichsdaten für die ab initio-Rechnungen wurden aus einer Arbeit von Strey und Mills / 91 / die experimentellen Kraftkonstanten des HCN-Moleküls übernommen. Sie entsprechen in der Genauigkeit und in der Methode, mit der sie bestimmt wurden, denen des Wassers in Kapitel E 2. Die ab initio-Rechnungen wurden ebenfalls ganz analog zu denen am Wasser durchgeführt. Dabei enthält der verwendete Basissatz jeweils (11s,7p,1d)-Funktionen (GTO's) für die Kerne C,N und O und (6s,1p)-Funktionen für den Wasserstoff. Diese insgesamt 83 Funktionen wurden dann auf 50 kontrahiert, nämlich zu [5s,4p,1d] bzw. [3s,1p].
Die Potentialkonstanten (22 unabhängige Variable) wurden an jeweils 28 Punkte auf der Hyperfläche angepaßt (siehe Kapitel C 2.). Wie beim Wasser liefert die SCF-Rechnung auch beim HCN noch deutlich von den experimentellen Daten abweichende Werte für die Gleichgewichtsgeometrie und die Kraftkonstanten; so betragen die Unterschiede für r_e(HC) -0.5%, für r_e(CN) -2.2%, für f_{11} +8.3% und für f_{22} +29.4%. In der CI(S,D)-Näherung, in der wieder alle einfach und doppelt angeregten Zustände und somit bis zu 27930 Konfigurationen berücksichtigt wurden, verbessern sich diese Werte auf -0.2% und -0.3% für die beiden Abstände und auf +3.8% und +10.7% für die größten harmonischen Kraftkonstanten. Die CI(S,D,Q)-Näherung, in der mit Hilfe einer Extrapolationsformel gewisse Anteile der Quadrupolanregungen einbezogen werden, liefert für das HCN und die iso-

elektronischen Moleküle offensichtlich nicht alle wesentlichen Terme, da sich keine so deutliche Verbesserung ergibt wie beim Wasser. Die Abweichungen liegen nun bei +0.1% und +0.4% für die Abstände und bei +1.2% und +3.0% für f_{11} bzw. f_{22}; die Quadrupolkorrekturen lassen also die Gleichgewichtsabstände über das Ziel hinausschießen. Da die CI(S,D,Q)-Daten jedoch insgesamt die genauesten Ergebnisse für die Schwingungsenergien liefern, werden sie im Folgenden allein behandelt.

Bei den meisten bisherigen ab initio-Rechnungen wurde die Erfahrung gemacht, daß die verschiedenen Gleichgewichtsabstände zu klein, die harmonischen Kraftkonstanten aber zu groß herauskommen. Ausgehend von einem Vergleich der experimentellen und der CI(S,D)-Daten des HCN wurde nun eine empirische Korrektur der CI(S,D)-Werte um +0.2% für die Gleichgewichtsabstände aller untersuchten Moleküle und um -10% für die harmonischen Kraftkonstanten vorgenaommen. Für das HCN konnten dadurch die untersten Rotationsübergänge J=1←0 für v_i=0 für alle isotopensubstituierten Varianten bis auf etwa 50 MHz ≙ 0.07% reproduziert werden. Die entsprechende Frequenz für das HCO^+ lag gar nur 5 MHz neben der bis dahin nicht identifizierten Linie von 89189 MHz / 92 /; dadurch war die Zuordnung gesichert/ 93 /. Die weiteren vorausgesagten Linien der Isotopenmoleküle konnten inzwischen teilweise im interstellaren Raum und auch im Labor beobachtet werden / 94-96 /.

Die Genauigkeit, mit der diese Aussagen gemacht werden konnten, beruht größtenteils auf der überraschend großen Ähnlichkeit der beiden isoelektronischen Systeme HCN und HCO^+. Für die übrigen untersuchten isoelektronischen Moleküle HNC, HOC^+ und HNN^+ gibt es jedoch keine ähnlich guten Referenzmoleküle, für die zudem noch genaue experimentelle Daten vorliegen. Daher sind die entsprechenden Voraussagen

auch deutlich unzuverlässiger.
Das HOC^+-Molekül ist bisher noch nirgends beobachtet worden; es wurde jedoch die Vermutung geäußert / 97 /, daß die nicht identifizierte interstellare Linie bei 90146 MHz von diesem Molekül stammen könnte. Das ist nach den hier vorliegenden Ergebnissen nicht gesichert (siehe Tabelle 13 am Ende dieses Kapitels).
Für HNN^+ liegen inzwischen radioastronomische und Laborbeobachtungen vor / 98,99 /, welche die Identifikation als gesichert erscheinen lassen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zeigt, daß hier die ab initio-Rechnungen größere Abweichungen ergeben als sonst. Das dürfte wohl auf die N-N-Bindung zurückzuführen sein, die durch die bisher verwendete SCF- und CI-Methode nur unvollkommen beschrieben wird.
Dagegen sind die Ergebnisse beim HNC wieder wesentlich besser: Auch hier bestand die Vermutung, daß eine interstellare Linie (90665 MHz) von diesem Radikal herrühren könnte / 100, 101 /. Die ab initio-Resultate kommen hier zwar nicht so nahe an den beobachteten Wert heran wie beim HCN und beim HCO^+, legen aber dennoch eine Identifikation nahe. Die ebenfalls berechneten Frequenzen für die Isotope ermöglichten die Auffindung der Linien des $H^{14}N^{12}C$, des $H^{14}N^{13}C$ und des $D^{14}N^{12}C$ im Labor / 102 / und damit die endgültige Zuordnung. Mit Hilfe dieser drei Linien konnte wieder eine empirische Korrektur eingeführt werden, welche eine sehr genaue Voraussage weiterer Isotopenlinien ermöglichte / 77,103 /.
Abgesehen vom HCN und vom HNC, für das einige Schwingungsfrequenzen mit geringer Genauigkeit mittels Matrixisolationsmethode gemessen wurden / 104-106 /, gibt es für die hier untersuchten Moleküle bisher keine weiteren experimentellen Vergleichsdaten. Da die umfangreichen Tabellen mit den störungstheoretisch aus den ab initio-Rechnungen gewonnenen

Daten und allen wesentlichen Vergleichsdaten bereits an anderer Stelle zusammengefaßt / 77 / und diskutiert wurden / 76 /, sollen in dieser Arbeit nur noch jeweils die CI(S,D,Q)-Ergebnisse zum Vergleich mit den variationstheoretisch gewonnenen Resultaten aufgeführt werden.

3.2. Variationsmethode

Bisher ist eine einzige Arbeit erschienen, in der das HCN-Molekül mit Hilfe der Variationsmethode untersucht wurde / 66 /, wobei zwar die Matrixelemente des Hamiltonoperators analytisch bestimmt wurden wie in der vorliegenden Arbeit, andererseits aber nur eine ungenaue Näherung für den Hamiltonoperator und die Transformation auf Normalkoordinaten verwendet wurde. Deshalb können die dort angegebenen Daten nur die Rolle von Schätzwerten spielen und sind mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht vergleichbar.
Auch für die dreiatomigen linearen Moleküle war es natürlich nötig, zunächst umfangreiche Testrechnungen durchzuführen. Da aber jede solche Rechnung bis zu 10 Minuten CPU-Zeit kostet und zusätzlich eine langwierige Auswertung der Energieniveaus und Wellenfunktionen verlangt, wurden in 30 Rechnungen nur die Basissätze für das HCN-Molekül getestet. Dabei wurden die Schwingungsquantenzahlen $(v_1, v_2^{l_2}, v_3)$ von $v_{i,max}=1$ bis 6 und die Rotationsquantenzahl bis $J_{max}=2$ variiert. Aus den oben angegebenen Gründen war es leider nicht möglich, die Einflüsse der verschiedenen Kraftkonstanten auf die Energieniveaus genau zu analysieren, obwohl das wünschenswert wäre, wie die Besprechung zeigen wird. Auch wurden für die isoelektronischen Moleküle nur wenige Testrechnungen gemacht, obgleich sie sich doch recht unterschiedlich verhalten.

Aus den Ergebnissen der Testrechnungen kann man nun folgende Schlüsse ziehen:
Die beiden Moleküle HCN und HNC sind Isomere, wobei die Gleichgewichtsenergie des HNC höher liegt, d.h. das HNC ist weniger stabil. Dennoch kommt es auch unter Normalbedingungen immer in einem bestimmten, wenn auch kleinen Mischungsverhältnis zusammen mit dem HCN vor.
Die beiden Isomere sind durch eine Potentialschwelle voneinander getrennt, die bereits Gegenstand von ab initio-Untersuchungen war / 107,108 /. Man kann die beiden Isomere durch den Winkel ϑ zwischen der Geraden, welche den Wasserstoff mit dem Schwerpunkt des CN-Radikals verbindet, und der C-N-Achse definieren (siehe Abbildung 6); für $\vartheta = 0°$ hat man das HCN, für $\vartheta = 180°$ das HNC. Man erhält dann eine Potentialkurve in der im Bild angedeuteten Form, wobei der Energie-Unterschied der beiden Potentialminima etwa 3330 cm^{-1} beträgt und die Barriere ca. 14050 cm^{-1} hoch ist / 108 /.

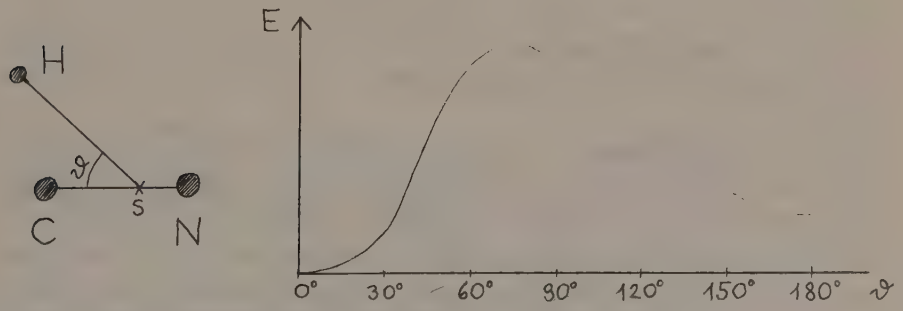


Abbildung 6 : Isomerisierungspotential HCN↔CNH

Für eine hinreichend hohe Energie können die beiden Moleküle also durch Anregung der Winkelschwingung ineinander übergehen. Außerdem werden durch diesen Potentialverlauf natürlich die Energieniveaus der beiden Isomere beeinflußt.
Ein ähnlicher Effekt tritt für das Paar HCO^+ / HOC^+ auf, wobei das HCO^+ die tiefere Gleichgewichtsenergie besitzt / 77 /. Auch das HNN^+ besitzt eine solche Barriere, wobei hier die Potentialkurve natürlich symmetrisch sein muß.
Die ab initio-Rechnungen, welche der gegenwärtigen Arbeit zugrundeliegen, beschreiben dieses Verhalten zumindest annähernd richtig, obwohl die Barriere nicht explizit untersucht wurde. In der Anpassung der Kraftkonstanten an die berechneten Punkte auf der Hyperfläche wurde jedoch jeweils nur ein Molekül betrachtet. Um die Einflüsse, die von dem Vorhandensein der Barriere herrühren, zu berücksichtigen, muß der Verlauf der Potentialkurve derjenigen ähneln, die man für das HCl bei ungerader Ordnung der Entwicklung erhält (siehe Kapitel C 1.,Abbildung 5, Kurve "3" und "5") und wie man sie auch für den Winkelanteil des Wasser-Potentials findet / 53 /. Während man nun beim Wasser keine Auswirkungen dieses Potentialverlaufs bemerkt, zeigen das HCN und seine isoelektronischen Moleküle ähnliche Effekte wie sie beim HCl beobachtet wurden:
Für das HCN und das HCO^+ sind die Potentialkurven noch recht tief und steil (siehe z.B. die Werte von ω_2 in Tabelle 8 am Ende dieses Abschnittes). Man bemerkt dort nur eine relativ große Asymmetrie bei den Wellenfunktionen und eine nicht kontinuierliche Konvergenz der Schwingungs-Eigenwerte bei Vergrößerung der Basissätze. Für das HNC und das HOC^+ sind die Potentialkurven sehr flach. Man kann kaum noch eine Konvergenz erkennen, die Wellenfunktionen werden stark asymmetrisch und es treten zusätzliche Energieniveaus jenseits der Barriere auf, die unterhalb der Nullpunktsschwingung liegen, für

HOC^+ sogar mit negativem Vorzeichen. Das Verhalten des HNN^+ liegt etwa zwischen diesen beiden Gruppen.
Aus diesen Gründen wäre es nützlich, eine genauere Analyse der Einflüsse der einzelnen Kraftkonstanten auf die Energie-Eigenwerte zu haben. Das war jedoch bisher zeitlich nicht möglich. Eine endgültige Lösung dieser Probleme erscheint nur auf folgende Art möglich zu sein: Man berücksichtigt gleichzeitig immer beide Isomere und verwendet eine Potentialkurve, deren Winkelanteil die beiden Minima und die Barriere, sowie die Rotationssymmetrie des Potentialverlaufes gut beschreibt. Wenn man dann eine hinreichend große Basis für die Wellenfunktionen verwendet, so müßte man die Energieniveaus beider Isomere in guter Näherung erhalten, wobei nun auch die Wechselwirkungen der Niveaus beschrieben würden, welche durch den Tunneleffekt hervorgerufen werden. Eine solche Rechnung dürfte jedoch eine Reihe von Problemen bezüglich der Potentialkurve und vor allem der Dimension der Basissätze ergeben.
Trotz der Schwierigkeiten mit der gegenwärtig verwendeten Methode kann man dennoch eine Reihe von Erkenntnissen aus diesen Testrechnungen gewinnen. So werden etwa die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwingungszuständen zumindest annähernd richtig beschrieben. Alle untersuchten Moleküle gehören zu der Punktgruppe $\mathcal{C}_{\infty v}$. Die Streckschwingungen ν_1 und ν_3 sind totalsymmetrisch (Σ^+-Rasse); die entartete Winkelschwingung ν_2 gehört zur Rasse Π. Wegen

$$\Pi \times \Pi = \Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$$

kann die zweifach angeregte Winkelschwingung $2\nu_2$ mit ν_1 und ν_3 in Wechselwirkung treten. Das bewirkt, daß in fast allen Rechnungen der Wert von $2\nu_2$ wesentlich tiefer liegt als man es nach der Größe von ν_2 erwartet, da ja $2\nu_2$ eine größere Zahl zugehöriger Basisfunktionen besitzt. Im übrigen sind

die Ergebnisse der Testrechnungen denen am Wasser vergleichbar. Als für alle untersuchten Moleküle günstigster Basissatz stellte sich derjenige mit $(v_{1,max}, v_{2,max}^{l_{2,max}}, v_{3,max}) = (4,3^1,4)$ heraus. Aus den bereits beim Wasser angegebenen Gründen werden die Rotationsniveaus in diesem Zusammenhang nicht genauer besprochen; sie zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Wassers.

Zum Schluß dieses Kapitels sollen nun noch kurz die Ergebnisse der verschiedenen Rechnungen besprochen werden. Der Übersichtlichkeit halber sind dabei nur noch die experimentellen und die CI(S,D,Q)-Daten aufgeführt.

In Tabelle 7 sind die Gleichgewichtsgeometrie und die Kraftkonstanten f in inneren Koordinaten angegeben, welche iterativ an die experimentellen Daten angepaßt / 91 / bzw. welche aus je 28 ab initio-Punkten auf der Potential-Hyperfläche bestimmt wurden / 76,77 /. Die mit einem Stern bezeichneten Kraftkonstanten konnten wegen fehlender experimenteller Daten nicht berechnet werden. Aus den Daten dieser Tabelle kann man unmittelbar eigentlich nur entnehmen, daß einige der anharmonischen Kraftkonstanten vierter Ordnung ungewöhnlich groß sind; eine Aussage über die Qualität der Rechnungen läßt jedoch erst der Vergleich mit den experimentellen Spektren zu.

Aus den Daten in Tabelle 7 wurden mit dem Programm FORCEC (siehe Kapitel C 3.) die Rotationskonstanten, die harmonischen Wellenzahlen und die Corioliskonstanten berechnet (Tabelle 8) und die anharmonischen Kraftkonstanten auf Potentialkonstanten in dimensionslosen Normalkoordinaten transformiert, die in Tabelle 9 angegeben sind. Darin fällt vor allem die Größe einzelner Konstanten auf, etwa von φ_{223}, φ_{2222} und φ_{2233}. Das zeigt, daß das Potential sehr flach (siehe auch die Größe von ω_2 in Tabelle 8) und stark anharmonisch ist, vor allem für HNC und HOC^+.

Mit Hilfe der störungstheoretischen Formeln ergeben sich daraus nun die anharmonischen spektroskopischen Konstanten (Tabelle 10), mit denen man dann die Energieniveaus bestimmen kann. Diese kann man jedoch auch direkt aus den Daten in den Tabellen 2 und 3 mit Hilfe der Variationsmethode berechnen. Die erhaltenen Schwingungsniveaus sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Die störungstheoretisch aus den experimentellen Kraftkonstanten des HCN gewonnenen Werte geben die gemessenen, an die sie angepaßt wurden, fast exakt wieder. Die variationstheoretisch gefundenen Werte liegen aufgrund der besprochenen Einflüsse des Potentialverlaufes nicht wie beim Wasser gleichmäßig etwas höher als die störungstheoretischen, sondern streuen nach größeren und kleineren Werten hin. Entsprechend den Unterschieden in den harmonischen Kraftkonstanten liegen die CI(S,D,Q)-Ergebnisse zwar etwas höher, zeigen aber sonst ein ganz analoges Verhalten. Ähnliches gilt auch für die übrigen Moleküle, für die jedoch kein Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist. Auch hier kann man jedoch annehmen, daß die störungstheoretischen Ergebnisse wesentlich näher an den wahren Werten liegen als die variationstheoretisch gewonnenen.

Andererseits liefert die Variationsmethode zusätzlich die Wellenfunktionen. Die wichtigsten sind in Tabelle 12 angegeben. Wie beim Wassermolekül so wurden auch hier nur solche Basisfunktionen berücksichtigt, deren Koeffizient größer ist als 0.1, die also einen Beitrag von mehr als 1% zur Energie liefern. Auch an diesen Wellenfunktionen kann man sehen, daß für einige der Moleküle das Potential stark asymmetrisch ist. Auch hier sind die Funktionen von HCN und HCO^+ bei weitem denen des harmonischen Oszillators am ähnlichsten; HNC und noch mehr HOC^+ besitzen große anharmonische Anteile; HNN^+

liegt wieder etwa dazwischen.
In Tabelle 13 sind der Vollständigkeit halber noch die experimentellen und aus den CI(S,D,Q)-Daten berechneten Rotationsübergänge J=1←0 des Schwingungs-Grundzustands für die wichtigsten Isotope der betrachteten Moleküle aufgeführt. Die Variationsdaten sind, wie oben besprochen, nicht angegeben; die übrigen Näherungen (SCF-, CI(S,D)- und empirisch korrigierte CI(S,D)-Werte) kann man an anderer Stelle finden / 77 /.

Tabelle 7 : Gleichgewichtsgeometrie und Kraftkonstanten der linearen Moleküle HCN,HNC,HCO^+,HOC^+,HNN^+ , abgeleitet aus experimentellen Daten / 91 / und aus ab initio-Rechnungen / 76,77 /. Die mit einem Stern bezeichneten Konstanten wurden in der Rechnung auf Null festgesetzt.

	HCN aus exper. Daten	HCN CI(S,D,Q)-Daten	HNC CI(S,D,Q)-Daten	
$r_e(HX)$	1.0655	1.0668	0.9979	Å
$r_e(XY)$	1.1532	1.1583	1.1719	Å
f_{11}	6.251	6.323	7.960	aJ/Å^2
f_{12}	-0.200	-0.130	-0.347	aJ/Å^2
f_{22}	18.703	19.271	17.590	aJ/Å^2
f_{33}	0.260	0.295	0.143	aJ
f_{111}	-35.37	-35.82	-50.86	aJ/Å^3
f_{112}	0.04	1.38	-0.47	aJ/Å^3
f_{122}	0.41	-2.61	1.51	aJ/Å^3
f_{133}	-0.19	-0.34	-0.45	aJ/Å
f_{222}	-125.59	-124.84	-116.44	aJ/Å^3
f_{233}	-0.65	-0.51	-0.68	aJ/Å
f_{1111}	181.4	232.1	361.0	aJ/Å^4
f_{1112}	0*	-58.9	122.9	aJ/Å^4
f_{1122}	1.4	112.6	201.7	aJ/Å^4
f_{1133}	0.1	4.8	3.8	aJ/Å^2
f_{1222}	0*	-71.7	177.0	aJ/Å^4
f_{1233}	0*	12.0	9.0	aJ/Å^2
f_{2222}	580.2	935.7	861.6	aJ/Å^4
f_{2233}	0.3	7.3	5.9	aJ/Å^2
f_{3333}	1.1	-0.2	-0.1	aJ

Tabelle 7 , Fortsetzung

	HCO^+ CI(S,D,Q)-Daten	HOC^+ CI(S,D,Q)-Daten	HNN^+ CI(S,D,Q)-Daten	
$r_e(HX)$	1.0939	0.9910	1.0356	Å
$r_e(XY)$	1.1101	1.1584	1.1043	Å
f_{11}	5.447	6.705	6.170	aJ/Å^2
f_{12}	-0.186	-0.041	-0.218	aJ/Å^2
f_{22}	22.796	16.481	23.712	aJ/Å^2
f_{33}	0.410	0.052	0.287	aJ
f_{111}	-29.69	-47.95	-37.41	aJ/Å^3
f_{112}	0.82	0.11	-1.83	aJ/Å^3
f_{122}	0.52	-0.25	7.26	aJ/Å^3
f_{133}	-0.52	-0.36	-0.44	aJ/Å
f_{222}	-161.15	-116.95	-172.79	aJ/Å^3
f_{233}	-0.43	-0.63	-0.18	aJ/Å
f_{1111}	213.6	425.0	331.4	aJ/Å^4
f_{1112}	59.3	-14.5	186.0	aJ/Å^4
f_{1122}	24.4	189.4	-101.8	aJ/Å^4
f_{1133}	-9.5	3.6	1.1	aJ/Å^2
f_{1222}	-56.1	-10.0	82.4	aJ/Å^4
f_{1233}	23.7	12.8	35.8	aJ/Å^2
f_{2222}	1077.4	954.3	1118.0	aJ/Å^4
f_{2233}	3.0	7.6	11.4	aJ/Å^2
f_{3333}	-0.3	0.2	-0.2	aJ

Tabelle 8 : Rotationskonstanten, harmonische Wellenzahlen und Corioliskonstanten für HCN, HNC, HCO^+, HOC^+, HNN^+ in cm^{-1} (und GHz), abgeleitet aus experimentellen Daten und aus ab initio-Rechnungen (Tabelle 7).

	$H^{12}C^{14}N$ aus exper. Daten	$H^{12}C^{14}N$ CI(S,D,Q)-Daten	$H^{14}N^{12}C$ CI(S,D,Q)-Daten
B_e(GHz)	44.523	44.167	45.233
$B_e(cm^{-1})$	1.4848	1.4733	1.5089
ω_1	2128.93	2163.34	2090.93
ω_2	726.96	773.42	563.19
ω_3	3442.08	3458.37	3834.38
ζ_{12}	0.153940	0.154814	0.191547
ζ_{23}	0.988080	0.987944	0.981483

	$H^{12}C^{16}O^+$ CI(S,D,Q)-Daten	$H^{16}O^{12}C^+$ CI(S,D,Q)-Daten	$H^{14}N^{14}N^+$ CI(S,D,Q)-Daten
B_e(GHz)	44.509	44.517	45.979
$B_e(cm^{-1})$	1.4847	1.4850	1.5338
ω_1	2252.78	1980.30	2307.94
ω_2	896.25	339.18	775.67
ω_3	3250.30	3488.72	3407.85
ζ_{12}	0.075093	0.207448	0.115557
ζ_{23}	0.997177	0.978246	0.993301

Tabelle 9 : Anharmonische Potentialkonstanten für HCN,HNC, HCO^+,HOC^+,HNN^+ in cm^{-1}, abgeleitet aus den Kraftkonstanten in Tabelle 7. Die mit einem Stern bezeichneten Konstanten wurden in der Rechnung auf Null festgesetzt.

	$H^{12}C^{14}N$ aus exper. KK	$H^{12}C^{14}N$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{14}N^{12}C$ aus CI(S,D,Q)-KK
φ_{111}	-639.91	-503.72	-649.25
φ_{113}	117.21	-10.33	106.97
φ_{122}	188.66	344.58	159.10
φ_{133}	-426.73	-664.57	-358.51
φ_{223}	1195.65	454.94	2012.57
φ_{333}	-1839.77	-656.28	-2265.74
φ_{1111}	136.26	163.24	310.86
φ_{1113}	0*	15.93	143.63
φ_{1122}	-51.46	-13.14	60.78
φ_{1133}	51.28	148.39	263.18
φ_{1223}	0*	-111.39	-46.64
φ_{1333}	0*	125.32	332.68
φ_{2222}	1359.21	306.23	3042.67
$\varphi_{2a2a2b2b}$	453.07	102.08	1014.22
φ_{2233}	-994.94	-403.25	-1676.54
φ_{3333}	967.64	772.14	1388.95

Tabelle 9 , Fortsetzung

	$H^{12}C^{16}O^+$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{16}O^{12}C^+$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{14}N^{14}N^+$ aus CI(S,D,Q)-KK
ζ_{111}	-633.02	-671.00	-651.90
ζ_{113}	115.05	92.26	147.80
ζ_{122}	200.30	210.10	255.60
ζ_{133}	-569.34	-285.78	-599.64
ζ_{223}	681.20	3026.82	1014.07
ζ_{333}	-1589.98	-2457.29	-1840.22
ζ_{1111}	178.49	276.87	208.95
ζ_{1113}	1.69	19.26	-7.51
ζ_{1122}	59.38	140.26	199.74
ζ_{1133}	231.48	237.22	207.29
ζ_{1223}	-38.78	128.94	139.93
ζ_{1333}	393.75	78.49	805.76
ζ_{2222}	321.45	7925.45	834.54
$\zeta_{2a2a2b2b}$	107.15	2641.82	278.18
ζ_{2233}	-1040.50	-2869.54	-1175.72
ζ_{3333}	1000.57	2267.37	1125.49

Tabelle 10 : Anharmonische spektroskopische Konstanten für $HCN, HNC, HCO^+, HOC^+, HNN^+$; α_i und q_2 in MHz, x_{ij} und g_{22} in cm^{-1}, abgeleitet aus den Kraftkonstanten in Tabelle 7.

	$H^{12}C^{14}N$ aus exper. KK	$H^{12}C^{14}N$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{14}N^{12}C$ aus CI(S,D,Q)-KK
α_1	300	288	320
α_2	-107	-100	-123
α_3	315	267	323
q_2	-217	-205	-266
x_{11}	-11.5	-6.6	-1.0
x_{12}	-3.4	23.8	16.0
x_{13}	-13.2	10.6	44.9
x_{22}	-2.6	-15.0	-16.7
x_{23}	-19.0	-13.5	-20.0
x_{33}	-52.1	-23.7	-60.0
g_{22}	5.2	9.2	9.9

	$H^{12}C^{16}O^+$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{16}O^{12}C^+$ aus CI(S,D,Q)-KK	$H^{14}N^{14}N^+$ aus CI(S,D,Q)-KK
α_1	273	364	280
α_2	-66	-210	-121
α_3	321	318	386
q_2	-196	-406	-222
x_{11}	-7.6	-6.2	-6.4
x_{12}	32.6	35.4	65.7
x_{13}	16.2	45.8	11.9
x_{22}	-15.8	-7.9	-16.1
x_{23}	-130.1	-29.4	-90.1
x_{33}	-35.2	-43.5	-51.4
g_{22}	9.2	7.0	9.6

Tabelle 11 : Schwingungs-Energieniveaus von HCN,HNC,HCO^+, HOC^+,HNN^+ in cm^{-1}; experimentelle Daten und Daten, berechnet aus den experimentellen und ab initio-Kraftkonstanten mit Hilfe der störungstheoretischen und der Variationsmethode.

a) $H^{12}C^{14}N$

$v_1, v_2^{\ell_2}, v_3$	experim. Daten /77/	aus exper. KK stör.M.	aus exper. KK Var.M.	aus CI(S,D,Q)-KK stör.M.	aus CI(S,D,Q)-KK Var.M.
$0, 0^0, 0$	0	0	0	0	0
$0, 1^1, 0$	712.26	713	782	743	801
$0, 2^0, 0$	1411.42	1411	1406	1437	1478
$1, 0^0, 0$	2096.68	2096	2088	2179	2181
$1, 1^1, 0$	2805.59	2806	2856	2946	2994
$0, 0^0, 1$	3311.47	3312	3325	3403	3428
$0, 1^1, 1$	4004.17	4007	3969	4132	4099
$2, 0^0, 0$	4173.07	4169	4168	4345	4364
$2, 1^1, 0$	4878.27	4875	4922	5136	5187
$1, 0^0, 1$	5393.70	5395	5377	5593	5619
$1, 1^1, 1$	6083.35	6086	6040	6346	6309
$0, 0^0, 2$	6519.61	6521	6563	6758	6847
$1, 0^0, 2$	8585.57	8590	8603	8959	9054

Tabelle 11 , Fortsetzung

b) $H^{14}N^{12}C$

$v_1, v_2^{\ell_2}, v_3$	experim. Daten /77/	aus CI(S,D,Q)-KK stör.M.	Var.M.
0, 0^0, 0	0	0	0
0, 1^1, 0	477	501	583
0, 2^0, 0	-	949	972
1, 0^0, 0	2029	2128	2166
1, 1^1, 0	-	2645	2797
0, 0^0, 1	3653	3717	3873
0, 1^1, 1	-	4198	4304
1, 1^1, 1	-	6386	6481

c) $H^{12}C^{16}O^+$

$v_1, v_2^{\ell_2}, v_3$	aus CI(S,D,Q)-KK stör.M.	Var.M.
0, 0^0, 0	0	0
0, 1^1, 0	809	834
0, 2^0, 0	1569	1553
1, 0^0, 0	2278	2269
0, 0^0, 1	3058	3028
1, 1^1, 0	3120	3114
0, 1^1, 1	3737	3687
1, 1^1, 1	6064	6008

Tabelle 11 , Fortsetzung

d) $H^{16}O^{12}C^{+}$

$v_1, v_2^{\ell_2}, v_3$	aus CI(S,D,Q)-KK stör.M.	Var.M.
0, 0^0, 0	0	0
0, 1^1, 0	326	380
0, 2^0, 0	621	532
1, 0^0, 0	2026	2026
1, 1^1, 0	2387	2301
0, 0^0, 1	3395	3310
0, 1^1, 1	3691	3683
1, 1^1, 1	5799	5399

e) $H^{14}N^{14}N^{+}$

$v_1, v_2^{\ell_2}, v_3$	aus CI(S,D,Q)-KK stör.M.	Var.M.
0, 0^0, 0	0	0
0, 1^1, 0	725	774
0, 2^0, 0	1398	1353
1, 0^0, 0	2367	2334
1, 1^1, 0	3157	3131
0, 0^0, 1	3221	3243
0, 1^1, 1	3856	3834
1, 1^1, 1	6300	6183

Tabelle 12 : Schwingungs-Wellenfunktionen von HCN,HNC,HCO^+, HOC^+,HNN^+ , berechnet aus experimentellen und ab initio-Kraftkonstanten mit Hilfe der Variationsmethode. Nur Koeffizienten größer als 0.1 sind berücksichtigt.

a) $H^{12}C^{14}N$

1. aus experimentellen Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^0,0) = 0.990\cdot\varphi(0,0^0,0)$$

$$\Psi(0,1^1,0) = 0.983\cdot\varphi(0,1^1,0) - 0.171\cdot\varphi(0,1^1,1)$$

$$\Psi(0,2^0,0) = 0.897\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.251\cdot\varphi(0,0^0,1) - 0.313\cdot\varphi(0,2^0,1) + 0.137\,\varphi(0,2^0,2)$$

$$\Psi(1,0^0,0) = 0.971\cdot\varphi(1,0^0,0) + 0.155\cdot\varphi(2,0^0,0) + 0.110\cdot\varphi(1,2^0,1)$$

$$\Psi(1,1^1,0) = 0.970\cdot\varphi(1,1^1,0) + 0.120\cdot\varphi(2,1^1,0) - 0.186\,\varphi(1,1^1,1)$$

$$\Psi(0,0^0,1) = -0.256\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.845\cdot\varphi(0,0^0,1) + 0.354\cdot\varphi(1,2^0,0) + 0.212\cdot\varphi(1,0^0,1) - 0.114\cdot\varphi(1,2^0,1)$$

$$\Psi(0,1^1,1) = 0.171\cdot\varphi(0,1^1,0) + 0.971\,\varphi(0,1^1,1)$$

2. aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^0,0) = 0.993\cdot\varphi(0,0^0,0)$$

$$\Psi(0,1^1,0) = 0.990\cdot\varphi(0,1^1,0) - 0.135\cdot\varphi(0,1^1,1)$$

$$\Psi(0,2^0,0) = 0.929\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.217\cdot\varphi(0,0^0,1) - 0.260\cdot\varphi(0,2^0,1)$$

$$\Psi(1,0^0,0) = 0.979\cdot\varphi(1,0^0,0) + 0.137\cdot\varphi(2,0^0,0)$$

$$\Psi(1,1^1,0) = 0.983\cdot\varphi(1,1^1,0) - 0.145\cdot\varphi(1,1^1,1)$$

$$\Psi(0,0^0,1) = -0.227\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.941\cdot\varphi(0,0^0,1) + 0.146\cdot\varphi(1,2^0,0) + 0.136\cdot\varphi(1,0^0,1)$$

$$\Psi(0,1^1,1) = 0.135\cdot\varphi(0,1^1,0) + 0.984\cdot\varphi(0,1^1,1)$$

Tabelle 12 , Fortsetzung

b) $H^{14}N^{12}C$; aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^0,0) = 0.914\cdot\varphi(0,0^0,0) - 0.164\cdot\varphi(0,2^0,0) - 0.163\cdot\varphi(0,0^0,1) - 0.152\cdot\varphi(0,2^0,2)$$

$$\Psi(0,1^1,0) = 0.945\cdot\varphi(0,1^1,0) - 0.304\cdot\varphi(0,1^1,1) + 0.102\cdot\varphi(0,1^1,2)$$

$$\Psi(1,0^0,0) = 0.891\cdot\varphi(1,0^0,0) + 0.151\cdot\varphi(2,0^0,0) - 0.160\cdot\varphi(1,2^0,0) - 0.174\cdot\varphi(1,0^0,1) + 0.258\cdot\varphi(1,2^0,1) - 0.153\cdot\varphi(1,2^0,2)$$

$$\Psi(0,0^0,1) = -0.291\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.912\cdot\varphi(0,0^0,1) + 0.172\cdot\varphi(0,2^0,1) + 0.115\cdot\varphi(0,2^0,2)$$

c) $H^{12}C^{16}O^+$; aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^0,0) = 0.992\cdot\varphi(0,0^0,0)$$

$$\Psi(0,1^1,0) = 0.995\cdot\varphi(0,1^1,0)$$

$$\Psi(1,0^0,0) = 0.974\cdot\varphi(1,0^0,0) + 0.148\cdot\varphi(2,0^0,0)$$

$$\Psi(0,0^0,1) = -0.236\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.927\cdot\varphi(0,0^0,1) - 0.178\cdot\varphi(0,2^0,1) + 0.129\cdot\varphi(1,0^0,1) + 0.108\cdot\varphi(0,0^0,2)$$

d) $H^{16}O^{12}C^+$; aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^0,0) = 0.909\cdot\varphi(0,0^0,0) + 0.294\cdot\varphi(0,2^0,0) + 0.104\cdot\varphi(0,2^0,2) - 0.112\cdot\varphi(1,2^0,1) + 0.114\cdot\varphi(1,2^0,2)$$

$$\Psi(0,1^1,0) = 0.888\cdot\varphi(0,1^1,0) - 0.267\cdot\varphi(0,1^1,1) + 0.307\cdot\varphi(0,3^1,0) - 0.105\cdot\varphi(0,3^1,1)$$

$$\Psi(1,0^0,0) = 0.907\cdot\varphi(1,0^0,0) + 0.105\cdot\varphi(2,0^0,0) + 0.303\cdot\varphi(1,2^0,0) + 0.106\cdot\varphi(1,2^0,2)$$

Tabelle 12 , Fortsetzung

($H^{16}O^{12}C^{+}$,Fortsetzung)

$$\Psi(0,0^{0},1) = 0.904\cdot\varphi(0,0^{0},1) + 0.143\cdot\varphi(0,2^{0},0) + 0.268\cdot\varphi(0,2^{0},1) + 0.149\cdot\varphi(0,0^{0},2) + 0.146\cdot\varphi(0,2^{0},3) - 0.106\cdot\varphi(0,2^{0},4) + 0.111\cdot\varphi(0,0^{0},4)$$

e) $H^{14}N^{14}N^{+}$; aus CI(S,D,Q)-Kraftkonstanten

$$\Psi(0,0^{0},0) = 0.988\cdot\varphi(0,0^{0},0) + 0.102\cdot\varphi(0,2^{0},1)$$

$$\Psi(0,1^{1},0) = 0.987\cdot\varphi(0,1^{1},0) - 0.140\cdot\varphi(0,1^{1},1)$$

$$\Psi(1,0^{0},0) = 0.961\cdot\varphi(1,0^{0},0) - 0.132\cdot\varphi(0,0^{0},1) + 0.145\cdot\varphi(2,0^{0},0) + 0.102\cdot\varphi(1,2^{0},1)$$

$$\Psi(0,0^{0},1) = -0.304\cdot\varphi(0,2^{0},0) + 0.173\cdot\varphi(1,0^{0},0) + 0.882\cdot\varphi(0,0^{0},1) + 0.173\cdot\varphi(1,2^{0},0) - 0.114\cdot\varphi(0,2^{0},1) + 0.140\cdot\varphi(1,0^{0},1) + 0.104\cdot\varphi(0,2^{0},2)$$

Tabelle 13 : Frequenzen des Rotationsüberganges J = 1←0 für den Schwingungs-Grundzustand $(0,0^0,0)$ in GHz für verschiedene Isotopenvarianten von HCN,HNC,HCO^+,HOC^+,HNN^+; experimentelle Daten und aus ab initio-Daten mit Hilfe der störungstheoretischen Methode berechnete Werte / 77 /.

	experimentelle Daten	aus CI(S,D,Q)-Daten
$H^{12}C^{14}N$	88.632	87.980
$H^{12}C^{15}N$	86.055	85.422
$H^{13}C^{14}N$	86.340	85.704
$H^{13}C^{15}N$	83.728	83.110
$D^{12}C^{14}N$	72.415	71.886
$D^{12}C^{15}N$	70.339	69.824
$D^{13}C^{14}N$	71.175	70.654
$D^{13}C^{15}N$	69.062	68.558
$H^{14}N^{12}C$	90.664	90.070
$H^{14}N^{13}C$	87.091	86.522
$H^{15}N^{12}C$	88.866	88.290
$H^{15}N^{13}C$	85.259	84.708
$D^{14}N^{12}C$	76.306	75.770
$D^{14}N^{13}C$	73.368	72.856
$D^{15}N^{12}C$	75.287	74.764
$D^{15}N^{13}C$	72.311	71.808

Tabelle 13 , Fortsetzung

	experimentelle Daten	aus CI(S,D,Q)-Daten
$H^{12}C^{16}O^+$	89.189	88.556
$H^{12}C^{18}O^+$	85.162	84.556
$H^{13}C^{16}O^+$	86.754	86.140
$D^{12}C^{16}O^+$	72.039	71.542
$H^{16}O^{12}C^+$	- - -	88.772
$H^{14}N^{14}N^+$	93.172	91.534

F) Zusammenfassung

Die Ziele dieser Arbeit waren in erster Linie die Berechnung der Schwingungs-Rotations-Energieniveaus und -Wellenfunktionen einiger dreiatomiger Moleküle aus ab initio-Daten, sowie ein Vergleich der beiden prinzipiell dazu verwendbaren Rechenmethoden und der Genauigkeit der damit jeweils erreichten Ergebnisse.
Die störungstheoretische Methode ist seit längerer Zeit etabliert; sie wurde bereits auf eine Vielzahl von Molekülen angewendet. Um diese Methode benützen zu können, mußten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur einige bereits in der Diplomarbeit erarbeitete ALGOL-Programme ausgebaut und verallgemeinert und in FORTRAN umgeschrieben werden.
Die Variationsmethode wurde vor etwa 3 Jahren erstmals in einem solchen Zusammenhang verwendet und hat bisher noch keine weitere Verbreitung erfahren; der hier beschrittene Weg der analytischen Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators ist für mehratomige Moleküle noch nie eingeschlagen worden. Es war daher notwendig, die benötigten Formeln aus den Grundlagen der Theorie der Molekülspektren völlig neu abzuleiten. Die Hauptschwierigkeit lag dabei in der Aufstellung der umfangreichen Ausdrücke für die Matrixelemente der verschiedenen Potenzen von q und $\hat{p}$ für nichtentartete und vor allem für entartete Koordinaten.
Beim Schreiben aller verwendeten Computerprogramme wurde darauf geachtet, daß der Programmablauf und die Dateneingabe möglichst einfach und übersichtlich gehalten wurden, sodaß auch ein fremder Benutzer oder gar eine Hilfskraft die Rechnungen vorbereiten und handhaben kann. Das erforderte einen relativ hohen zusätzlichen programmtechnischen Aufwand, der sich jedoch auf lange Sicht auszahlen dürfte.

Die Variationsmethode und die neu entwickelten Computerprogramme wurden durch eine Vielzahl von Rechnungen getestet, wobei vor allem ab initio-Daten, zu Vergleichszwecken aber auch experimentelle Daten verwendet wurden. Es zeigte sich dabei, daß in den meisten Fällen die störungstheoretisch gewonnenen Ergebnisse näher an den beobachteten Werten liegen als die variationstheoretischen. Andererseits liefert die Variationsmethode zusätzlich zu den Energieniveaus auch die Wellenfunktionen. Wenn man nun noch die Hyperflächen des Dipolmomentes und der Polarisierbarkeit kennt, zum Beispiel aus quantenchemischen Rechnungen, so kann man Übergangswahrscheinlichkeiten und Intensitäten bestimmen. Damit könnte dann erstmals mit rein quantentheoretischen Mitteln das Gesamtbild des Schwingungs-Rotations-Spektrums eines Moleküls abgeleitet werden.

In den an die Tests anschließenden Rechnungen wurde zunächst das Wassermolekül untersucht. Durch eine besonders sorgfältige Auswahl und die große Zahl der in den ab initio-Rechnungen berücksichtigten Basisfunktionen konnte eine bis dahin nicht erreichte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden (etwa 0.1% Abweichung für die Rotationsenergien und 2% für die Schwingungsniveaus).

Daraufhin wurden diese Untersuchungen auf das HCN-Molekül, welches als Referenzsystem diente, und auf die bis dahin im Labor nicht oder nur mit geringer Genauigkeit beobachteten isoelektronischen Molekel HNC, HCO^+, HOC^+ und HNN^+ ausgedehnt. Für das HCN ergab sich dabei eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wie beim Wasser. Aufgrund der hohen Qualität dieser Rechnungen war es möglich, eine bis dahin nicht identifizierte interstellare Linie dem HCO^+ zuzuordnen; für das HNC und das HNN^+ konnten entsprechende Zuordnungen zu weiteren interstellaren Linien

zumindest wahrscheinlich gemacht werden, für das HOC^+ dagegen scheint eine vorgeschlagene Identifikation unwahrscheinlich. Die vorausgesagten Rotationslinien der Isotopenvarianten dieser Moleküle liegen, soweit sie bisher beobachtet wurden, ebenfalls sehr nahe an den experimentellen Werten. Für das HNC-Molekül bildeten die Rechnungen dieser Arbeit sogar eine entscheidende Hilfe bei der Labormessung der Rotationslinien von 8 verschiedenen isotopensubstituierten Varianten.

Anhang I : Zur Störungstheorie

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

$$\hat{\mathcal{H}}\,\psi_i = E_i\,\psi_i \quad . \qquad (234)$$

Sie ist nur in den wenigen Fällen streng lösbar, in denen der Hamiltonoperator eine besonders einfache Form besitzt. In vielen anderen Fällen ist jedoch der Hamiltonoperator des Problems einem dieser einfacheren Operatoren ähnlich, und man kann schreiben

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{W} \quad , \qquad (235)$$

wobei $\hat{\mathcal{H}}_0$ der "ungestörte" Hamiltonoperator ist und $\hat{W}$ eine kleine "Störung".
Die Schrödingergleichung des ungestörten Systems (nullte Ordnung der Störungsrechnung)

$$\hat{\mathcal{H}}_0\,\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\,\psi_i^{(0)} \qquad (236)$$

sei streng lösbar. Da die Korrektur $\hat{W}$ zu $\hat{\mathcal{H}}_0$ nur klein sein soll, kann man erwarten, daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen des gestörten Systems denen des ungestörten Systems sehr ähnlich sind. Man setzt die gestörten Wellenfunktionen ψ_i daher an als

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \sum_k c_{ik}\,\psi_k^{(0)} \quad , \qquad (237)$$

d.h. die Wellenfunktion des ungestörten Systems wird durch einen Störterm korrigiert, der sich als Linearkombination der ungestörten Wellenfunktionen ergibt. Die Berechnung der ψ_i ist also gleichbedeutend mit der Bestimmung der Entwick-

lungskoeffizienten c_{ik}.
Setzt man nun die Ansätze (235) und (237) in die Schrödingergleichung (234) ein, so erhält man

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \psi_i^{(0)} + \sum_k c_{ik} \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_k^{(0)} + \hat{W} \psi_i^{(0)} + \sum_k c_{ik} \hat{W} \psi_k^{(0)} = E_i \psi_i^{(0)} + \sum_k c_{ik} E_i \psi_k^{(0)} \quad (238)$$

Berücksichtigt man nun noch Gleichung (236), multipliziert die Gleichung (238) von links mit $\psi_l^{(0)*}$ und integriert, so erhält man wegen der Orthonormalität der ungestörten Funktionen

$$\int \psi_l^{(0)*} \psi_k^{(0)} \, d\tau = \delta_{lk}$$

die Beziehung

$$E_i^{(0)} \delta_{il} + c_{il} E_l^{(0)} + \int \psi_l^{(0)*} \hat{W} \psi_i^{(0)} \, d\tau + \sum_k c_{ik} \int \psi_l^{(0)*} \hat{W} \psi_k^{(0)} \, d\tau = E_i \delta_{il} + c_{il} E_i \quad . \quad (239)$$

Mit der Abkürzung

$$W_{lk} = \int \psi_l^{(0)*} \hat{W} \psi_k^{(0)} \, d\tau \quad (240)$$

kann man die Gleichung umformen zu

$$(E_i - E_i^{(0)}) \delta_{il} + c_{il} (E_i - E_l^{(0)}) = W_{li} + \sum_k c_{ik} W_{lk} \quad . \quad (241)$$

Im Rahmen der Störungstheorie setzt man nun sowohl die Energie E_i als auch die Koeffizienten c_{ik} als Summen an:

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \dots \quad , \qquad c_{ik} = c_{ik}^{(1)} + c_{ik}^{(2)} + \dots \quad . \quad (242)$$

Ist die "Störung" $\hat{W}$ tatsächlich klein, so werden die Summanden in (242) rasch kleiner. Die oberen Indizes bezeichnen die Größenordnung der Korrektur, d.h. die Ordnung der Störungsrechnung, für welche der betreffende Term relevant wird. Bei Rechenoperationen verhalten sich daher die oberen Indizes wie Exponenten.
Setzt man nun in erster Ordnung in (241) die Ausdrücke

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} \qquad \text{und} \qquad c_{ik} = c_{ik}^{(1)}$$

ein, so erhält man

$$E_i^{(1)}\delta_{il} + c_{il}^{(1)}\left(E_i^{(0)} - E_l^{(0)}\right) + c_{il}^{(1)}E_i^{(1)} = W_{li} + \sum_k c_{ik}^{(1)} W_{lk} . \quad (243)$$

Da die Terme $c_{il}^{(1)}E_i^{(1)}$ und $\sum_k c_{ik}^{(1)} W_{lk}$ von zweiter Ordnung sind, können sie in dieser Näherung vernachlässigt werden und es bleibt

$$E_i^{(1)}\delta_{il} + c_{il}^{(1)}\left(E_i^{(0)} - E_l^{(0)}\right) = W_{li} . \quad (244)$$

Für i=l folgt daraus

$$E_i^{(1)} = W_{ii} \; ; \quad (245a)$$

für i≠l folgt andererseits

$$c_{il}^{(1)} = \frac{W_{li}}{E_i^{(0)} - E_l^{(0)}} . \quad (245b)$$

Der noch unbestimmte Koeffizient $c_{ii}^{(1)}$ ergibt sich aus der Orthonormalitätsrelation zu Null.
Der Ausdruck (245b) zeigt die Konvergenzbedingung für die Störungsrechnung: Es muß gelten $|W_{li}| << |E_i^{(0)} - E_l^{(0)}|$.

In der zweiten Ordnung der Störungsrechnung setzt man die Ausdrücke

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} \qquad \text{und} \qquad c_{ik} = c_{ik}^{(1)} + c_{ik}^{(2)}$$

in Gleichung (241) ein. Vernachlässigt man die Terme von höherer als zweiter Ordnung, so bleibt

$$E_i^{(1)}\delta_{il} + E_i^{(2)}\delta_{il} + c_{il}^{(1)}(E_i^{(0)} - E_l^{(0)}) + c_{il}^{(1)}E_i^{(1)} + c_{il}^{(2)}(E_i^{(0)} - E_l^{(0)}) = W_{li} + \sum_k c_{ik}^{(1)} W_{lk} \qquad (246)$$

Setzt man nun die früheren Ergebnisse ein und berücksichtigt die Tatsache, daß $W_{ki} = W_{ik}^*$ hermitesch ist, so folgt für i=1

$$E_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{|W_{ik}|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad (247a)$$

Falls $E_i^{(0)}$ der niedrigste Eigenwert war, dann ist also $E_i^{(2)}$ immer negativ.

Für i≠1 ergibt sich

$$c_{il}^{(2)} = \sum_{k \neq i} \frac{W_{ki} W_{lk}}{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{W_{ii} W_{li}}{(E_i^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \qquad (247b)$$

Der Koeffizient $c_{ii}^{(2)}$ kann wieder aus der Orthonormalitätsbedingung abgeleitet werden. Er ist

$$c_{ii}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \frac{|W_{ki}|^2}{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \qquad (247c)$$

Ausdrücke von höherer als zweiter Ordnung in der Störungsrechnung werden in der Theorie der Schwingungs-Rotations-Spektren selten berücksichtigt. Die Ableitung der Formeln, deren Kompliziertheit rasch zunimmt, erfolgt ganz analog wie für die erste und zweite Ordnung.

Nachdem nun die Wellenfunktionen bis zur zweiten Ordnung der Störungsrechnung bekannt sind, kann man leicht die Matrixelemente

$$F_{ij} = \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j \, d\tau \qquad (248)$$

einer beliebigen physikalischen Größe bestimmen. Es ist

$$F_{ij} = F_{ij}^{(0)} + \sum_{k \neq i} c_{ik}^{(1)*} F_{kj}^{(0)} + \sum_{k \neq j} c_{jk}^{(1)} F_{ik}^{(0)} + \sum_k c_{ik}^{(2)*} F_{kj}^{(0)} + \sum_k c_{jk}^{(2)} F_{ik}^{(0)} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq j} c_{ik}^{(1)*} c_{jl}^{(1)} F_{kl}^{(0)} . \qquad (249)$$

Bisher war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß der ungestörte Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ nur nicht-entartete Eigenwerte besitzt, d.h. daß $(E_i^{(0)} - E_j^{(0)}) \neq 0$ für $i \neq j$. Diese Annahme trifft jedoch in der Praxis häufig nicht zu.
Es sei nun der Energie-Eigenwert $E_n^{(0)}$ s-fach entartet, d.h.

$$E_{n(1)}^{(0)} = E_{n(2)}^{(0)} = \ldots = E_{n(s)}^{(0)} .$$

Die zu $E_n^{(0)}$ gehörenden s Eigenfunktionen sind nicht eindeutig bestimmt; jede Linearkombination ist wieder eine Lösung der Schrödingergleichung. Durch einen Störterm $\hat{W}$ im Hamiltonoperator wird die Entartung gewöhnlich aufgehoben. Dadurch wird auch die Auswahl der Funktionen $\psi_{n(i)}^{(0)}$, welche den $E_{n(i)}$ zugeordnet sind, eindeutig.
Wenn man die beliebig ausgewählten Wellenfunktionen zum entarteten Eigenwert E_n mit $\psi_{n(k)}^{(0)}$ bezeichnet, so ergibt sich die gestörte Wellenfunktion nunmehr zu

$$\psi_{n(i)} = \sum_k c_{ik}^{(0)} \psi_{n(k)}^{(0)} + \sum_k c_{ik} \psi_{n(k)}^{(0)} \quad , \qquad (250)$$

im Gegensatz zu (237). Die Koeffizienten c_{ik} sind dabei ge-

genüber früher unverändert; hinzu kommen jetzt die Koeffizienten $c_{ik}^{(0)}$, welche früher gleich δ_{ik} waren. Sie werden zusammen mit den Korrekturen zur Energie in erster Ordnung der Störungsrechnung bestimmt. Analog zu Gleichung (244) ergibt sich

$$c_{il}^{(0)}\left(E_{n(i)}^{(0)}-E_{n(l)}^{(0)}\right)+c_{ik}^{(0)}E_{n(i)}^{(1)}+c_{il}^{(1)}\left(E_{n(i)}^{(0)}-E_{n(l)}^{(0)}\right) = \sum_k c_{ik}^{(0)} W_{l\,n(k)} \quad . \qquad (251)$$

Für i=1 folgt daraus die Säkulargleichung

$$\sum_k \left(W_{i\,n(k)}-E_{n(k)}^{(1)}\cdot\delta_{ik}\right)\cdot c_{ik}^{(0)} = 0 \quad . \qquad (252)$$

Wird durch die Korrekturen $E_{n(k)}^{(1)}$ nunmehr die Entartung der ungestörten Eigenwerte $E_{n(k)}^{(0)}$ aufgehoben, so kann man wie früher weiterrechnen. Andernfalls muß man bei der Berechnung der $E_{n(k)}$ auch noch höhere Ordnungen in der Störungsrechnung berücksichtigen.

Anhang II : Zum Variationsverfahren

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

$$\hat{\mathcal{H}}\,\psi_i = E_i \cdot \psi_i \quad . \qquad (253)$$

Diese Gleichung kann man nach der Energie auflösen, indem man sie von links mit ψ_i^* multipliziert und dann über den Konfigurationsraum τ integriert. Wenn die Wellenfunktionen ψ orthonormal sind, so erhält man

$$E_i = \int \psi_i^* \,\hat{\mathcal{H}}\, \psi_i \, d\tau \quad . \qquad (254)$$

Die grundlegende Forderung des Variationsverfahrens ist die Stationarität der Energie, d.h. es soll gelten

$$\delta E = 0 \quad . \qquad (255)$$

Im Allgemeinen ist die Schrödingergleichung nicht exakt lösbar. Man approximiert dann die exakten Wellenfunktionen ψ_i durch Funktionen $\tilde{\psi}_i(\alpha_{i_1},\dots,\alpha_{i_M})$, die von M freien Parametern $\alpha_{i\nu}$ $(\nu=1,\dots,M)$ abhängen. Die genäherten Eigenwerte $\tilde{E}_i$ erhält man aus der Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}}\,\tilde{\psi}_i = \tilde{E}_i \cdot \tilde{\psi}_i \quad . \qquad (256)$$

Geht nun M gegen Unendlich und sind die $\alpha_{i\nu}$ alle unabhängig voneinander, so nähert sich die Energie $\tilde{E}_i$ stetig dem wahren Eigenwert E_i und $\tilde{\psi}_i$ geht gegen ψ_i .
Beim Ritz'schen Variationsverfahren wird die genäherte Wellenfunktion $\tilde{\psi}_i$ als Linearkombination von einfacheren Funktionen φ_ν angesetzt, wobei die freien Parameter $\alpha_{i\nu}$ die Entwicklungskoeffizienten darstellen:

$$\tilde{\psi}_i(\alpha_{i1},\dots,\alpha_{iM}) = \sum_{\nu=1}^{M} \alpha_{i\nu}\,\varphi_\nu \quad . \qquad (257)$$

Die Basisfunktionen φ_ν können beliebig gewählt werden; allerdings hängt von ihrer Auswahl die Güte der Approximation ab. Sind die φ_ν orthonormal und fordert man auch noch die Orthonormalität der genäherten Funktionen $\tilde{\psi}_i$, so folgt für die Entwicklungskoeffizienten die Bedingung

$$\sum_{\nu=1}^{M} \alpha^*_{i\nu}\,\alpha_{j\nu} = \delta_{ij} \quad . \qquad (258)$$

Gemäß der Forderung (255) soll die Energie

$$\tilde{E}_i = \frac{\langle \tilde{\psi}_i | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi}_i \rangle}{\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_i \rangle} \qquad (259)$$

minimal werden, d.h. es soll gelten

$$\frac{\partial \tilde{E}_i}{\partial \alpha_{i\nu}} = 0 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{\partial \tilde{E}_i}{\partial \alpha^*_{i\nu}} = 0 \qquad (260)$$

für alle $\nu = 1,\dots,M$.

Dabei werden jetzt die Funktionen $\tilde{\psi}_i$ nur noch als orthogonal vorausgesetzt. Aus der Bedingung (260) folgt mit (259) sofort

$$\frac{\partial}{\partial \alpha^*_{i\nu}} \langle \tilde{\psi}_i | \hat{\mathcal{H}} | \tilde{\psi}_i \rangle - \tilde{E}_i \frac{\partial}{\partial \alpha^*_{i\nu}} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_i \rangle = 0. \qquad (261)$$

Mit (257) ergibt sich daraus wegen

$$\frac{\partial \alpha^*_{i\mu}}{\partial \alpha^*_{i\nu}} = \delta_{\mu\nu} \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial \alpha_{i\mu}}{\partial \alpha^*_{i\nu}} = 0$$

die Beziehung

$$\sum_{\nu=1}^{M} \alpha_{i\nu} \left(\int \varphi^*_\mu \hat{\mathcal{H}} \varphi_\nu \, d\tau - \tilde{E}_i \int \varphi^*_\mu \varphi_\nu \, d\tau \right) = 0 \,. \qquad (262)$$

Wenn man die Orthonormalität der Basisfunktionen voraussetzt und die Abkürzung

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^* \, \hat{\mathcal{H}} \, \varphi_\nu \, d\tau \qquad (263)$$

benützt, so erhält man das Säkulargleichungssystem

$$\sum_{\nu=1}^{M} \alpha_{i\nu} \cdot \left(S_{\mu\nu} - \tilde{E}_i \cdot \delta_{\mu\nu} \right) = 0 \; . \qquad (264a)$$

Die zugehörige Säkulargleichung

$$\det \left\{ S_{\mu\nu} - \tilde{E}_i \cdot \delta_{\mu\nu} \right\} = 0 \qquad (264b)$$

ist eine Gleichung M-ten Grades, d.h. man erhält M Eigenwerte $\tilde{E}_i$. Die M Eigenvektoren $\alpha_{i\nu}$ (ν=1,...,M) bestimmen die genäherten Wellenfunktionen $\tilde{\psi}_i$.

Anhang III : Matrixelemente der normierten Hermite'schen Funktionen für nichtentartete Koordinaten

Die normierten Hermite'schen Funktionen lauten

$$f_v(x) = \left(\frac{1}{2^v \cdot v! \cdot \sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2} \cdot H_v(x) \,. \qquad (265)$$

Wegen

$$\int H_{v_r}(x) \cdot H_{v_s}(x) \cdot e^{-x^2} dx = 2^{v_s} \cdot v_s! \cdot \sqrt{\pi} \cdot \delta_{v_r, v_s} \qquad (266)$$

sind die $f_v(x)$ orthonormiert.
Mit Hilfe der Interpolationsformel für die Hermite'schen Polynome

$$x \cdot H_v(x) = \frac{1}{2} \cdot H_{v+1}(x) + v \cdot H_{v-1}(x) \qquad (267)$$

kann man alle Produkte $x^i \cdot H_{v_s}(x)$ als Summen von Hermite-Polynomen verschiedenen Grades ausdrücken. Unter Berücksichtigung der Beziehung (266) erhält man dann :

$$\langle v_r | x | v_s \rangle = \left[\tfrac{1}{2}(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+1} + \left[\tfrac{1}{2} v_s\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-1} \qquad (268)$$

$$\langle v_r | x^2 | v_s \rangle = \tfrac{1}{2}\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+2} + \left(v_s + \tfrac{1}{2}\right) \cdot \delta_{v_r, v_s} + \tfrac{1}{2}\left[v_s (v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-2} \qquad (269)$$

$$\langle v_r|x^3|v_s\rangle = \left[\tfrac{1}{8}(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3} \qquad (270)$$
$$+\tfrac{3}{4}(v_s+1)\left[2(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}$$
$$+\tfrac{3}{4}v_s\left[2v_s\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}$$
$$+\left[\tfrac{1}{8}v_s(v_s-1)(v_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\ )$$

$$\langle v_r|x^4|v_s\rangle = \tfrac{1}{4}\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4} \qquad (271)$$
$$+(v_s+\tfrac{3}{2})\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}$$
$$+\tfrac{3}{2}(v_s^2+v_s+\tfrac{1}{2})\cdot\delta_{v_r,v_s}$$
$$+(v_s-\tfrac{1}{2})\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}$$
$$+\tfrac{1}{4}\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}\ )$$

$$\langle v_r|x^5|v_s\rangle = \tfrac{1}{8}\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+5} \qquad (272)$$
$$+\tfrac{5}{8}(v_s+2)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}$$
$$+\tfrac{5}{8}(2v_s^2+4v_s+3)\left[2(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}$$
$$+\tfrac{5}{8}(2v_s^2+1)\left[2v_s\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}$$
$$+\tfrac{5}{8}(v_s-1)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}$$
$$+\tfrac{1}{8}\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-5}\ )$$

$$\langle v_r|x^6|v_s\rangle = \tfrac{1}{8}\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+6} \qquad (273)$$
$$+\tfrac{3}{8}(2v_s+5)\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4}$$
$$+\tfrac{15}{8}(v_s^2+3v_s+3)\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}$$

$$+\frac{5}{8}\left(4v_s^3+6v_s^2+8v_s+3\right)\cdot\delta_{v_r,v_s}$$
$$+\frac{15}{8}\left(v_s^2-v_s+1\right)\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}$$
$$+\frac{3}{8}(2v_s-3)\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}$$
$$+\frac{1}{8}\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-6}\quad)$$

$$\langle v_r|x^7|v_s\rangle=\frac{1}{16}\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)(v_s+7)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+7}\quad(274)$$
$$+\frac{7}{16}(v_s+3)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+5}$$
$$+\frac{21}{16}\left(v_s^2+4v_s+5\right)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}$$
$$+\frac{35}{16}(v_s+1)\left(v_s^2+2v_s+3\right)\left[2(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}$$
$$+\frac{35}{16}v_s\left(v_s^2+2\right)\left[2v_s\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}$$
$$+\frac{21}{16}\left(v_s^2-2v_s+2\right)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}$$
$$+\frac{7}{16}(v_s-2)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-5}$$
$$+\frac{1}{16}\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)(v_s-6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-7}\quad)$$

$$\langle v_r|x^8|v_s\rangle\quad=\quad(275)$$
$$=\frac{1}{16}\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)(v_s+7)(v_s+8)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+8}$$
$$+\frac{1}{4}(2v_s+7)\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+6}$$
$$+\frac{7}{8}\left(2v_s^2+10v_s+15\right)\left[(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4}$$
$$+\frac{7}{4}\left(2v_s^3+9v_s^2+19v_s+15\right)\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}$$
$$+\frac{35}{16}\left(2v_s^4+4v_s^3+10v_s^2+8v_s+3\right)\cdot\delta_{v_r,v_s}$$
$$+\frac{7}{4}\left(2v_s^3-3v_s^2+7v_s-3\right)\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}$$

$$+\frac{7}{8}(2v_s^2-6v_s+7)\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}$$
$$+\frac{1}{4}(2v_s-5)\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-6}$$
$$+\frac{1}{16}\left[v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)(v_s-6)(v_s-7)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-8}\ )$$

$$\langle v_r|x^9|v_s\rangle \quad = \qquad (276)$$
$$= \frac{1}{32}\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)(v_s+7)(v_s+8)(v_s+9)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+9}$$
$$+\frac{9}{32}(v_s+4)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)(v_s+6)(v_s+7)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+7}$$
$$+\frac{9}{16}(2v_s^2+12v_s+21)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)(v_s+4)(v_s+5)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+5}$$
$$+\frac{21}{16}(2v_s^3+12v_s^2+31v_s+30)\left[2(v_s+1)(v_s+2)(v_s+3)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}$$
$$+\frac{63}{32}(2v_s^4+8v_s^3+22v_s^2+28v_s+15)\left[2(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}$$
$$+\frac{63}{32}(2v_s^4+10v_s^2+3)\left[2v_s\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}$$
$$+\frac{21}{16}(2v_s^3-6v_s^2+13v_s-9)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}$$
$$+\frac{9}{16}(2v_s^2-8v_s+11)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-5}$$
$$+\frac{9}{32}(v_s-3)\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)(v_s-6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-7}$$
$$+\frac{1}{32}\left[2v_s(v_s-1)(v_s-2)(v_s-3)(v_s-4)(v_s-5)(v_s-6)(v_s-7)(v_s-8)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-9}.$$

Einige dieser Formeln sind auch von Heilbronner / 109 / angegeben worden, wobei jedoch einige Druckfehler zu verbessern sind.

Für mehratomige Moleküle benötigt man zusätzlich noch die Matrixelemente von $\hat{p}$, $\hat{p}^2$, $x\hat{p}$ und $\hat{p}x$ mit $\hat{p} = -i\cdot\frac{\partial}{\partial x}$.

Mit Hilfe der Iterationsformel (267) und der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial x}H_v(x) = 2v\,H_{v-1}(x) \qquad (277)$$

erhält man die Ausdrücke

$$\langle v_r|\hat{p}|v_s\rangle = \frac{1}{2}\cdot\left[\frac{1}{2}(v_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1} - \frac{i}{2}\cdot\left[\frac{1}{2}v_s\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1} \qquad (278)$$

$$\langle v_r|\hat{p}^2|v_s\rangle = -\frac{1}{2}\cdot\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2} + (v_s+\frac{1}{2})\cdot\delta_{v_r,v_s} - \frac{1}{2}\cdot\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2} \qquad (279)$$

$$\langle v_r|x\hat{p}|v_s\rangle = \frac{i}{2}\cdot\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2} + \frac{i}{2}\cdot\delta_{v_r,v_s} - \frac{i}{2}\cdot\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2} \qquad (280)$$

$$\langle v_r|\hat{p}x|v_s\rangle = \frac{i}{2}\cdot\left[(v_s+1)(v_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2} - \frac{i}{2}\cdot\delta_{v_r,v_s} - \frac{i}{2}\cdot\left[v_s(v_s-1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2} \qquad (281)$$

Anhang IV : Matrixelemente der normierten Laguerre'schen Funktionen für entartete Koordinaten

Die normierten Laguerre'schen Funktionen lauten (siehe Kapitel B 4.5.)

$$q_{v,l}(x,\alpha) = \left(\frac{\frac{v-|l|}{2}}{\pi \left[\left(\frac{v+|l|}{2} \right)! \right]^3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{il\alpha} \cdot e^{-\frac{1}{2}x^2} \cdot x^{|l|} \cdot \mathcal{L}^{|l|}_{\frac{1}{2}(v+|l|)}(x^2) \qquad (282)$$

wobei die $\mathcal{L}^m_n(x^2)$ die zugeordneten Laguerre'schen Polynome sind. Als Variable x,α werden z.B. die dimensionslosen Normalkoordinaten $q_{t,\alpha}$ verwendet,

$$q_{t1} = q_t \cdot \cos\alpha_t \ ,$$
$$q_{t2} = q_t \cdot \sin\alpha_t \ .$$

Aus den Arbeiten von Nielsen / 31 / und Shaffer / 42 / kann man entnehmen

$$\begin{aligned} \langle v_r, l_r | q_\alpha | v_s, l_s \rangle = & -A \cdot \left[\tfrac{1}{2}(v_s + l_s + 2) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+1} \cdot \delta_{l_r, l_s+1} \\ & + A \cdot \left[\tfrac{1}{2}(v_s - l_s) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-1} \cdot \delta_{l_r, l_s+1} \\ & + B \cdot \left[\tfrac{1}{2}(v_s - l_s + 2) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+1} \cdot \delta_{l_r, l_s-1} \\ & - B \cdot \left[\tfrac{1}{2}(v_s + l_s) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-1} \cdot \delta_{l_r, l_s-1} \end{aligned} \qquad (283)$$

mit

	q_1	q_2
$A =$	$\frac{1}{2}$	$\frac{i}{2}$
$B =$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$

.

Für die Matrixelemente über $\hat{p}_\alpha$ gilt (die Vorzeichen bei Nielsen / 31 / sind falsch)

$$\begin{aligned}\langle v_r, l_r|\hat{p}_\alpha|v_s, l_s\rangle = {} & A\cdot\left[\tfrac{1}{2}(v_s+l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s+1} \\ & + A\cdot\left[\tfrac{1}{2}(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s+1} \\ & + B\cdot\left[\tfrac{1}{2}(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1} \\ & + B\cdot\left[\tfrac{1}{2}(v_s+l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}\ ,\end{aligned} \qquad (284)$$

mit

	$\hat{p}_1$	$\hat{p}_2$
$A=$	$-\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$
$B=$	$\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2}$

Bei Nielsen und Shaffer sind in den angegebenen Matrixelementen sehr viele Druckfehler enthalten; die meisten Matrixelemente, die in dieser Arbeit benötigt werden, fehlen ganz. Man kann sie jedoch mit Hilfe der Beziehung

$$\langle v', l'|x\cdot y|v, l\rangle = \sum_{v'', l''}\langle v', l'|x|v'', l''\rangle\cdot\langle v'', l''|y|v, l\rangle \qquad (285)$$

iterativ ableiten. Man erhält dann :

$$\begin{aligned}\langle v_r, l_r|q_\alpha q_\beta|v_s, l_s\rangle = {} & \\ & A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}\cdot\delta_{l_r,l_s+2} \\ & - A\cdot\left[(v_s+l_s+2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s}\cdot\delta_{l_r,l_s+2} \\ & + A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_s-l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}\cdot\delta_{l_r,l_s+2}\end{aligned} \qquad (286)$$

$$
\begin{aligned}
&-B\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}\\
&+B\cdot(v_\beta+1)\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}\\
&-B\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta-l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}\\
&+C\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}\\
&-C\cdot\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta-l_\beta+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}\\
&+C\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta-2)(v_\beta+l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}\quad)
\end{aligned}
$$

mit

	q_1q_1	q_1q_2	q_2q_2
$A=$	$\frac{1}{4}$	$\frac{i}{4}$	$-\frac{1}{4}$
$B=$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$C=$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{i}{4}$	$-\frac{1}{4}$

;

$$
\begin{aligned}
&\langle v_\alpha,l_\alpha|\hat{\eta}_\alpha\hat{\eta}_\beta|v_\beta,l_\beta\rangle \qquad (287)\\
&=A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta+2)(v_\beta+l_\beta+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta+2}\\
&+A\cdot\left[(v_\beta+l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta+2}\\
&+A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta)(v_\beta-l_\beta-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta+2}\\
&+B\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta+2)(v_\beta+l_\beta+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}\\
&+B\cdot(v_\beta+1)\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}\\
&+B\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta-l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}
\end{aligned}
$$

$$+C\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}$$
$$+C\cdot\left[(v_\beta-l_\beta+2)(v_\beta+l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}$$
$$+C\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta+l_\beta-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}\quad)$$

mit

	$\hat{f}_1\hat{f}_1$	$\hat{f}_1\hat{f}_2$	$\hat{f}_2\hat{f}_2$
$A=$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$B=$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$C=$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

;

$$\langle v_\alpha,l_\alpha|q_\alpha\hat{f}_\beta|v_\beta,l_\beta\rangle = \qquad (288)$$
$$=-A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta+2)(v_\beta+l_\beta+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta+2}$$
$$+A\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta)(v_\beta-l_\beta-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta+2}$$
$$-B\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}$$
$$+C\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}$$
$$-D\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta-l_\beta)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta}$$
$$+E\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta-l_\beta+2)(v_\beta-l_\beta+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta+2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}$$
$$-E\cdot\tfrac{1}{2}\left[(v_\beta+l_\beta)(v_\beta+l_\beta-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_\alpha,v_\beta-2}\cdot\delta_{l_\alpha,l_\beta-2}\quad)$$

mit

	$q_1\hat{p}_1$	$q_1\hat{p}_2$	$q_2\hat{p}_1$	$q_2\hat{p}_2$
$A =$	$-\frac{i}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{i}{4}$
$B =$	$\frac{i}{2}$	0	0	$\frac{i}{2}$
$C =$	$\frac{i}{2}$	$-\frac{\ell}{2}$	$\frac{\ell}{2}$	$\frac{i}{2}$
$D =$	$-\frac{i}{2}$	0	0	$-\frac{i}{2}$
$E =$	$\frac{i}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{i}{4}$

.

Wegen $[\hat{p}_\alpha, q_\beta] = -i\cdot\delta_{\alpha\beta}$ sind alle Matrixelemente über $\hat{p}_\alpha q_\beta$ mit denen in (288) identisch, mit Ausnahme des Faktors

	$\hat{p}_1 q_1$	$\hat{p}_2 q_1$	$\hat{p}_1 q_2$	$\hat{p}_2 q_2$
$C =$	$-\frac{i}{2}$	$-\frac{\ell}{2}$	$\frac{\ell}{2}$	$-\frac{i}{2}$

.

$$\langle v_r, \ell_r | q_\alpha q_\beta q_\gamma | v_s, \ell_s \rangle = \qquad (289)$$

$$\begin{aligned}
&= -A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+\ell_s+2)(v_s+\ell_s+4)(v_s+\ell_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+3}\\
&\quad + A\cdot 3\left[\tfrac{1}{8}(v_s+\ell_s+2)(v_s+\ell_s+4)(v_s-\ell_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+3}\\
&\quad - A\cdot 3\left[\tfrac{1}{8}(v_s+\ell_s+2)(v_s-\ell_s)(v_s-\ell_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+3}\\
&\quad + A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-\ell_s)(v_s-\ell_s-2)(v_s-\ell_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+3}\\
&\quad + B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+\ell_s+2)(v_s+\ell_s+4)(v_s-\ell_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+1}\\
&\quad - B\cdot\tfrac{1}{2}(3v_s-\ell_s+4)\left[\tfrac{1}{2}(v_s+\ell_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{\ell_r,\ell_s+1}
\end{aligned}$$

$$+B\cdot\tfrac{1}{2}(3v_s+l_s+2)\left[\tfrac{1}{2}(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}$$

$$-B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}$$

$$-C\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\,\delta_{l_r,l_s-1}$$

$$+C\cdot\tfrac{1}{2}(3v_s+l_s+4)\left[\tfrac{1}{2}(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}$$

$$-C\cdot\tfrac{1}{2}(3v_s-l_s+2)\left[\tfrac{1}{2}(v_s+l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}$$

$$+C\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s-2)(v_s+l_s)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}$$

$$+D\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\,\delta_{l_r,l_s-3}$$

$$-D\cdot 3\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s+l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}$$

$$+D\cdot 3\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s+2)(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}$$

$$-D\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}\quad)$$

mit

	q_1^3	$q_1^2 q_2$	$q_1 q_2^2$	q_2^3
$A=$	$\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$
$B=$	$\frac{3}{8}$	$\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3i}{8}$
$C=$	$\frac{3}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$	$-\frac{3i}{8}$
$D=$	$\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$

;

$$\langle v_r,l_r|q_\alpha q_\beta\hat{T}_\gamma|v_s,l_s\rangle = \qquad (290)$$

$$= A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s+l_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{l_r,l_s+3}$$

$$-A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s+3}$$

$$
\begin{aligned}
&-A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s+3}\\
&+A\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s+3}\\
&+B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}\\
&+C\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}\\
&+D\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}\\
&+B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s+1}\\
&+E\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s+2)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}\\
&+F\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}\\
&+G\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}\\
&+E\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s-1}\\
&+H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+3}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}\\
&-H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+1}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}\\
&-H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-1}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}\\
&+H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-3}\cdot\delta_{l_r,l_s-3}\qquad)
\end{aligned}
$$

mit	$q_1^2\hat{P}_2$	$q_2^2\hat{P}_1$	$q_1q_2\hat{P}_1$	$q_1q_2\hat{P}_2$
$A=$	$\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$
$B=$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$
$C=$	$\frac{1}{8}(v_s+5l_s+4)$	$-\frac{i}{8}(v_s+5l_s+4)$	$\frac{1}{8}(v_s-3l_s+4)$	$-\frac{i}{8}(v_s-3l_s+4)$
$D=$	$\frac{1}{8}(v_s-5l_s-2)$	$-\frac{i}{8}(v_s-5l_s-2)$	$\frac{i}{8}(v_s+3l_s-2)$	$-\frac{i}{8}(v_s+3l_s-2)$
$E=$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$

	$q_1^2 \hat{p}_2$	$q_2^2 \hat{p}_1$	$q_1 q_2 \hat{p}_1$	$q_1 q_2 \hat{p}_2$
F =	$\frac{1}{8}(v_s - 5l_s + 4)$	$\frac{i}{8}(v_s - 5l_s + 4)$	$\frac{1}{8}(v_s + 3l_s + 4)$	$\frac{i}{8}(v_s + 3l_s + 4)$
G =	$\frac{1}{8}(v_s + 5l_s - 2)$	$\frac{i}{8}(v_s + 5l_s - 2)$	$\frac{1}{8}(v_s - 3l_s - 2)$	$\frac{i}{8}(v_s - 3l_s - 2)$
H =	$\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$

Wegen $q_\alpha \hat{p}_\beta q_\gamma = q_\alpha q_\gamma \hat{p}_\beta - i \cdot q_\alpha \cdot \delta_{\beta\gamma}$ sind die Matrixelemente über $q_\alpha \hat{p}_\beta q_\gamma$ identisch mit denen in (290), mit Ausnahme der Faktoren

	$q_1 \hat{p}_2 q_1$	$q_2 \hat{p}_1 q_2$	$q_2 \hat{p}_1 q_1$	$q_1 \hat{p}_2 q_2$
C =	$\frac{1}{8}(v_s + 5l_s + 4)$	$-\frac{i}{8}(v_s + 5l_s + 4)$	$\frac{1}{8}(v_s - 3l_s - 4)$	$-\frac{i}{8}(v_s - 3l_s - 4)$
D =	$\frac{1}{8}(v_s - 5l_s - 2)$	$-\frac{i}{8}(v_s - 5l_s - 2)$	$\frac{1}{8}(v_s + 3l_s + 6)$	$-\frac{i}{8}(v_s + 3l_s + 6)$
F =	$\frac{1}{8}(v_s - 5l_s + 4)$	$\frac{i}{8}(v_s - 5l_s + 4)$	$\frac{1}{8}(v_s + 3l_s - 4)$	$\frac{i}{8}(v_s + 3l_s - 4)$
G =	$\frac{1}{8}(v_s + 5l_s - 2)$	$\frac{i}{8}(v_s + 5l_s - 2)$	$\frac{1}{8}(v_s - 3l_s + 6)$	$\frac{i}{8}(v_s - 3l_s + 6)$

$$\langle v_r, l_r | q_\alpha \hat{p}_\beta \hat{p}_\gamma | v_s, l_s \rangle = \qquad (291)$$

$$= -A \cdot \left[\tfrac{1}{8}(v_s + l_s + 2)(v_s + l_s + 4)(v_s + l_s + 6)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+3} \cdot \delta_{l_r, l_s+3}$$

$$- A \cdot \left[\tfrac{1}{8}(v_s + l_s + 2)(v_s + l_s + 4)(v_s - l_s)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+1} \cdot \delta_{l_r, l_s+3}$$

$$+ A \cdot \left[\tfrac{1}{8}(v_s + l_s + 2)(v_s - l_s)(v_s - l_s - 2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-1} \cdot \delta_{l_r, l_s+3}$$

$$+ A \cdot \left[\tfrac{1}{8}(v_s - l_s)(v_s - l_s - 2)(v_s - l_s - 4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-3} \cdot \delta_{l_r, l_s+3}$$

$$+B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2+2)(v_2+l_2+4)(v_2-l_2+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+3}\cdot\delta_{l_1,l_2+1}$$

$$-C\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+1}\cdot\delta_{l_1,l_2+1}$$

$$+D\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2-l_2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2-1}\cdot\delta_{l_1,l_2+1}$$

$$-B\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)(v_2-l_2)(v_2-l_2-2)\right]\cdot\delta_{v_1,v_2-3}\cdot\delta_{l_1,l_2+1}$$

$$-E\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2+2)(v_2-l_2+2)(v_2-l_2+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+3}\cdot\delta_{l_1,l_2-1}$$

$$+F\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2-l_2+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+1}\cdot\delta_{l_1,l_2-1}$$

$$-G\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2-1}\cdot\delta_{l_1,l_2-1}$$

$$+E\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)(v_2-l_2)(v_2+l_2-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2-3}\cdot\delta_{l_1,l_2-1}$$

$$+H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2-l_2+2)(v_2-l_2+4)(v_2-l_2+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+3}\cdot\delta_{l_1,l_2-3}$$

$$+H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)(v_2-l_2+2)(v_2-l_2+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2+1}\cdot\delta_{l_1,l_2-3}$$

$$-H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)(v_2+l_2-2)(v_2-l_2+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2-1}\cdot\delta_{l_1,l_2-3}$$

$$-H\cdot\left[\tfrac{1}{8}(v_2+l_2)(v_2+l_2-2)(v_2+l_2-4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_1,v_2-3}\cdot\delta_{l_1,l_2-3}\qquad)$$

mit

	$q_1\hat{f}_2^2$	$q_1\hat{f}_1\hat{f}_2$	$q_2\hat{f}_1^2$	$q_2\hat{f}_1\hat{f}_2$
$A=$	$\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$
$B=$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$-\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$
$C=$	$\frac{1}{8}(v_2+5l_2+4)$	$\frac{i}{8}(v_2-3l_2-4)$	$\frac{i}{8}(v_2+5l_2+4)$	$\frac{1}{8}(v_2-3l_2-4)$
$D=$	$\frac{1}{8}(v_2-5l_2-2)$	$\frac{i}{8}(v_2+3l_2+6)$	$\frac{i}{8}(v_2-5l_2-2)$	$\frac{1}{8}(v_2+3l_2+6)$
$E=$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$	$\frac{i}{8}$	$-\frac{1}{8}$
$F=$	$\frac{1}{8}(v_2-5l_2+4)$	$-\frac{i}{8}(v_2+3l_2-4)$	$-\frac{i}{8}(v_2-5l_2+4)$	$\frac{1}{8}(v_2+3l_2-4)$
$G=$	$\frac{1}{8}(v_2+5l_2-2)$	$-\frac{i}{8}(v_2-3l_2+6)$	$-\frac{i}{8}(v_2+5l_2-2)$	$\frac{1}{8}(v_2-3l_2+6)$
$H=$	$\frac{1}{8}$	$\frac{i}{8}$	$\frac{i}{8}$	$\frac{1}{8}$

Wegen $\hat{p}_\alpha q_\beta \hat{p}_\gamma = q_\beta \hat{p}_\alpha \hat{p}_\gamma - i \cdot p_\gamma \cdot \delta_{\alpha\beta}$ sind die Matrixelemente über $\hat{p}_\alpha q_\beta \hat{p}_\gamma$ identisch mit denen in (291), mit Ausnahme der Faktoren

	$\hat{r}_2 q_1 \hat{r}_2$	$\hat{r}_1 q_1 \hat{r}_2$	$\hat{r}_1 q_2 \hat{r}_1$	$\hat{r}_2 q_2 \hat{r}_1$
$C =$	$\frac{1}{8}(v_s+5l_s+4)$	$\frac{i}{8}(v_s-3l_s+4)$	$\frac{i}{8}(v_s+5l_s+4)$	$\frac{1}{8}(v_s-3l_s+4)$
$D =$	$\frac{1}{8}(v_s-5l_s-2)$	$\frac{i}{8}(v_s+3l_s-2)$	$\frac{i}{8}(v_s-5l_s-2)$	$\frac{1}{8}(v_s+3l_s-2)$
$F =$	$\frac{1}{8}(v_s-5l_s+4)$	$-\frac{i}{8}(v_s+3l_s+4)$	$-\frac{i}{8}(v_s-5l_s+4)$	$\frac{1}{8}(v_s+3l_s+4)$
$G =$	$\frac{1}{8}(v_s+5l_s-2)$	$-\frac{i}{8}(v_s-3l_s-2)$	$-\frac{i}{8}(v_s+5l_s-2)$	$\frac{1}{8}(v_s-3l_s-2)$

$$\langle v_r, l_r | q_\alpha q_\beta q_\gamma q_\delta | v_s, l_s \rangle = \qquad (292)$$

$$= A \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s+l_s+6)(v_s+l_s+8)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+4} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$- A \cdot \left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s+l_s+6)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+2} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$+ A \cdot \tfrac{3}{2}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$- A \cdot \left[(v_s+l_s+2)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s-4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-2} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$+ A \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s-4)(v_s-l_s-6)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-4} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$+ B \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s+l_s+6)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+4} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+ B \cdot \tfrac{1}{2}(2v_s-l_s+3)\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+2} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+ B \cdot \tfrac{3}{2}(v_s+1) \cdot \left[(v_s+l_s+2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+ B \cdot \tfrac{1}{2}(2v_s+l_s+1) \cdot \left[(v_s-l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-2} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+ B \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s-4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-4} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+C\cdot\tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4}\cdot\delta_{l_r,l_s}$$

$$-C\cdot(v_s+2)\cdot\left[(v_s+l_s+2)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}\cdot\delta_{l_r,l_s}$$

$$+C\cdot\tfrac{1}{2}\left\{3(v_s+1)^2-l_s^2+1\right\}\cdot\delta_{v_r,v_s}\cdot\delta_{l_r,l_s}$$

$$-C\cdot v_s\cdot\left[(v_s+l_s)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}\cdot\delta_{l_r,l_s}$$

$$+C\cdot\tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}\cdot\delta_{l_r,l_s}$$

$$+D\cdot\tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4}\cdot\delta_{l_r,l_s-2}$$

$$+D\cdot\tfrac{1}{2}(2v_s+l_s+3)\cdot\left[(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}\cdot\delta_{l_r,l_s-2}$$

$$+D\cdot\tfrac{3}{2}(v_s+1)\cdot\left[(v_s+l_s)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s}\cdot\delta_{l_r,l_s-2}$$

$$+D\cdot\tfrac{1}{2}(2v_s-l_s+1)\cdot\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}\cdot\delta_{l_r,l_s-2}$$

$$+D\,\tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}\cdot\delta_{l_r,l_s-2}$$

$$+E\cdot\tfrac{1}{4}\left[(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)(v_s-l_s+8)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+4}\cdot\delta_{l_r,l_s-4}$$

$$-E\cdot\left[(v_s+l_s)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s+2}\cdot\delta_{l_r,l_s-4}$$

$$+E\cdot\tfrac{3}{2}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s}\cdot\delta_{l_r,l_s-4}$$

$$-E\cdot\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)(v_s-l_s+2)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-2}\cdot\delta_{l_r,l_s-4}$$

$$+E\cdot\tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)(v_s+l_s-6)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{v_r,v_s-4}\cdot\delta_{l_r,l_s-4}\quad)$$

mit

	q_1^4	$q_1^3 q_2$	$q_1^2 q_2^2$	$q_1 q_2^3$	q_2^4
A=	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$
B=	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	0	$\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{4}$
C=	$\frac{3}{8}$	0	$\frac{1}{8}$	0	$\frac{3}{8}$
D=	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{8}$	0	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{4}$
E=	$\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$

;

$$\langle v_r, l_r | q_\alpha \hat{p}_\beta q_\gamma \hat{p}_\delta | v_s, l_s \rangle = \qquad (293)$$

$$A \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s+l_s+6)(v_s+l_s+8)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+4} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$- A \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$+ A \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s-4)(v_s-l_s-6)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-4} \cdot \delta_{l_r, l_s+4}$$

$$+ B \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+2} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$- B \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s-l_s)(v_s-l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-2} \cdot \delta_{l_r, l_s+2}$$

$$+ C \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s+2)(v_s+l_s+4)(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+4} \cdot \delta_{l_r, l_s}$$

$$+ D \cdot \delta_{v_r, v_s} \cdot \delta_{l_r, l_s}$$

$$+ C \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s-2)(v_s+l_s)(v_s-l_s-2)(v_s-l_s)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-4} \cdot \delta_{l_r, l_s}$$

$$- E \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+2} \cdot \delta_{l_r, l_s-2}$$

$$+ E \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-2} \cdot \delta_{l_r, l_s-2}$$

$$+ F \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s-l_s+6)(v_s-l_s+8)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s+4} \cdot \delta_{l_r, l_s-4}$$

$$- F \cdot \tfrac{1}{2}\left[(v_s-l_s+2)(v_s-l_s+4)(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s} \cdot \delta_{l_r, l_s-4}$$

$$+ F \cdot \tfrac{1}{4}\left[(v_s+l_s)(v_s+l_s-2)(v_s+l_s-4)(v_s+l_s-6)\right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{v_r, v_s-4} \cdot \delta_{l_r, l_s-4}$$

mit	$q_1 \hat{p}_2 q_1 \hat{p}_2$	$q_1 \hat{p}_2 q_2 \hat{p}_1$	$q_2 \hat{p}_1 q_2 \hat{p}_1$	$q_2 \hat{p}_1 q_1 \hat{p}_2$
A=	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$
B=	$\frac{1}{4}(l_s+1)$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}(l_s+1)$	$-\frac{1}{4}$
C=	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{8}$	$-\frac{1}{8}$
D=	$\frac{1}{16}(v_s^2+2v_s+5l_s^2+4)$	$\frac{1}{16}(v_s^2+2v_s-3l_s^2+4)$	$\frac{1}{16}(v_s^2+2v_s+5l_s^2+4)$	$\frac{1}{16}(v_s^2+2v_s-3l_s^2+4)$
E=	$\frac{1}{4}(l_s-1)$	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}(l_s-1)$	$\frac{1}{4}$
F=	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$

Anhang V : Matrixelemente der Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels

Die normierten Wellenfunktionen des symmetrischen Kreisels lauten

$$\Psi_{J,K,m}(\varphi,\vartheta,\chi) = \frac{1}{2\pi}\cdot e^{im\varphi}\cdot e^{iK\chi}\cdot\Theta_{J,K,m}(\vartheta) \quad , \qquad (294)$$

mit der in Kapitel B 4.3.1.,Gleichung (102) angegebenen Funktion $\Theta(\vartheta)$.

Die Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathcal{L}}_x,\hat{\mathcal{L}}_y,\hat{\mathcal{L}}_z$ (bzw. $\hat{\Pi}_x,\hat{\Pi}_y,\hat{\Pi}_z$) im molekülfesten Koordinatensystem wurden im Kapitel B 4.1., gleichung (73) abgeleitet. Die Ausdrücke für $\hat{\mathcal{L}}_z^2$ und für $\hat{\mathcal{L}}^2=\hat{\mathcal{L}}_x^2+\hat{\mathcal{L}}_y^2+\hat{\mathcal{L}}_z^2$ sind in Kapitel B 4.3.1.,Gleichung (93,94) angegeben; die übrigen Ausdrücke sollen hier wegen ihres Umfangs nicht aufgeführt werden, man kann sie jedoch aus $\hat{\mathcal{L}}_x,\hat{\mathcal{L}}_y,\hat{\mathcal{L}}_z$ leicht bestimmen.

Mit den Wellenfunktionen (294) kann man nun die Matrixelememente über die verschiedenen Drehimpuls-Operatoren berechnen(siehe z.B. / 24 /). Es zeigt sich, daß alle vorkommenden Matrixelemente in J und m diagonal sind. Daher wurden in den folgenden Formeln jeweils die Faktoren $\delta_{J_r,J_s}\cdot\delta_{m_r,m_s}$ weggelassen. Es ist:

$$\langle K_r|\hat{\mathcal{L}}_x|K_s\rangle = -\tfrac{1}{2}\cdot\left[(J_s-K_s)(J_s+K_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{K_r,K_s+1} - \tfrac{1}{2}\cdot\left[(J_s+K_s)(J_s-K_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{K_r,K_s-1} \quad , \qquad (295)$$

$$\langle K_r|\hat{\mathcal{L}}_y|K_s\rangle = -\tfrac{1}{2}\cdot\left[(J_s-K_s)(J_s+K_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{K_r,K_s+1} + \tfrac{1}{2}\cdot\left[(J_s+K_s)(J_s-K_s+1)\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\delta_{K_r,K_s-1} \quad , \qquad (296)$$

$$\langle K_\tau | \hat{L}_z | K_\sigma \rangle = \frac{1}{i} K_\sigma \delta_{K_\tau, K_\sigma} \qquad (297)$$

$$\begin{aligned}\langle K_\tau | \hat{L}_x^2 | K_\sigma \rangle = &-\frac{1}{4}\left[(J_\sigma + K_\sigma + 1)(J_\sigma + K_\sigma + 2)(J_\sigma - K_\sigma)(J_\sigma - K_\sigma - 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma + 2} \\ &- \frac{1}{2}\left(J_\sigma (J_\sigma + 1) - K_\sigma^2\right) \delta_{K_\tau, K_\sigma} \\ &- \frac{1}{4}\left[(J_\sigma - K_\sigma + 1)(J_\sigma - K_\sigma + 2)(J_\sigma + K_\sigma)(J_\sigma + K_\sigma - 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma - 2}\end{aligned} \qquad (298)$$

$$\begin{aligned}\langle K_\tau | \hat{L}_x \hat{L}_y | K_\sigma \rangle = &\frac{i}{4}\left[(J_\sigma - K_\sigma - 1)(J_\sigma + K_\sigma + 2)(J_\sigma - K_\sigma)(J_\sigma + K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma + 2} \\ &- \frac{i}{2} K_\sigma \delta_{K_\tau, K_\sigma} \\ &- \frac{i}{4}\left[(J_\sigma + K_\sigma - 1)(J_\sigma - K_\sigma + 2)(J_\sigma + K_\sigma)(J_\sigma - K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma - 2},\end{aligned} \qquad (299)$$

$$\begin{aligned}\langle K_\tau | \hat{L}_x \hat{L}_z | K_\sigma \rangle = &\frac{1}{2} K_\sigma \left[(J_\sigma - K_\sigma)(J_\sigma + K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma + 1} \\ &+ \frac{1}{2} K_\sigma \left[(J_\sigma + K_\sigma)(J_\sigma - K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma - 1},\end{aligned} \qquad (300)$$

$$\begin{aligned}\langle K_\tau | \hat{L}_y \hat{L}_x | K_\sigma \rangle = &\frac{i}{4}\left[(J_\sigma - K_\sigma - 1)(J_\sigma + K_\sigma + 2)(J_\sigma - K_\sigma)(J_\sigma + K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma + 2} \\ &+ \frac{i}{2} K_\sigma \delta_{K_\tau, K_\sigma} \\ &- \frac{i}{4}\left[(J_\sigma + K_\sigma - 1)(J_\sigma - K_\sigma + 2)(J_\sigma + K_\sigma)(J_\sigma - K_\sigma + 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma - 2},\end{aligned} \qquad (301)$$

$$\begin{aligned}\langle K_\tau | \hat{L}_y^2 | K_\sigma \rangle = &\frac{1}{4}\left[(J_\sigma + K_\sigma + 1)(J_\sigma + K_\sigma + 2)(J_\sigma - K_\sigma)(J_\sigma - K_\sigma - 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma + 2} \\ &- \frac{1}{2}\left(J_\sigma (J_\sigma + 1) - K_\sigma^2\right) \delta_{K_\tau, K_\sigma} \\ &+ \frac{1}{4}\left[(J_\sigma - K_\sigma + 1)(J_\sigma - K_\sigma + 2)(J_\sigma + K_\sigma)(J_\sigma + K_\sigma - 1)\right]^{\frac{1}{2}} \delta_{K_\tau, K_\sigma - 2},\end{aligned} \qquad (302)$$

$$\langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_y \hat{\mathcal{L}}_z | K_\sigma \rangle = -\frac{i}{2} \cdot K_\sigma \left[(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma + 1} + \frac{i}{2} \cdot K_\sigma \left[(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma - 1} \quad (303)$$

$$\langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_x | K_\sigma \rangle = \frac{1}{2} \cdot (K_\sigma + 1) \cdot \left[(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma + 1} \frac{1}{2} \cdot (K_\sigma - 1) \cdot \left[(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma - 1} \quad (304)$$

$$\langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_z \hat{\mathcal{L}}_y | K_\sigma \rangle = -\frac{i}{2} \cdot (K_\sigma + 1) \cdot \left[(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma + 1} + \frac{i}{2} \cdot (K_\sigma - 1) \cdot \left[(\mathcal{J}_\sigma + K_\sigma)(\mathcal{J}_\sigma - K_\sigma + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma - 1} \quad (305)$$

$$\langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_z^2 | K_\sigma \rangle = -K_\sigma^2 \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma} \quad (306)$$

$$\langle K_\tau | \hat{\vec{\mathcal{L}}}^2 | K_\sigma \rangle = \langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_x^2 | K_\sigma \rangle + \langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_y^2 | K_\sigma \rangle + \langle K_\tau | \hat{\mathcal{L}}_z^2 | K_\sigma \rangle = -\mathcal{J}_\sigma (\mathcal{J}_\sigma + 1) \cdot \delta_{K_\tau, K_\sigma} . \quad (307)$$

Anhang VI : Störungstheoretische Formeln für die wichtigsten spektroskopischen Konstanten

Die Formeln für die harmonischen spektroskopischen Konstanten sollen hier nicht aufgeführt werden, da sie bereits im Kapitel B 4.6.2. angegeben wurden. Im übrigen sollen die Konstanten in der Reihenfolge behandelt werden, in der sie in der Liste in Kapitel B 4.7. erscheinen.

1. Anharmonizitätskonstanten x_{rs} (siehe z.B. / 47,48 /)

a) Symmetrischer Kreisel

$$x_{ss} = \frac{\vartheta_{ssss}}{16} - \frac{1}{16}\cdot\sum_{s'}\vartheta^2_{sss'}\cdot\frac{8\omega_s^2-3\omega_{s'}^2}{\omega_{s'}(4\omega_s^2-\omega_{s'}^2)} \quad , \qquad (308a)$$

$$x_{ss'} = \frac{\vartheta_{sss's'}}{4} - \frac{1}{4}\cdot\sum_{s''}\frac{\vartheta_{sss''}\vartheta_{s''s's'}}{\omega_{s''}} \qquad (308b)$$

$$-\frac{1}{2}\cdot\sum_{s''}\vartheta^2_{ss's''}\cdot\frac{\omega_{s''}(\omega_{s''}^2-\omega_s^2-\omega_{s'}^2)}{\Delta_{ss's''}} + A_e\cdot\left\{^{(z)^2}_{ss'}\right\}\cdot\left(\frac{\omega_s}{\omega_{s'}}+\frac{\omega_{s'}}{\omega_s}\right) \quad ,$$

$$x_{st} = \frac{\vartheta_{sstt}}{4} - \frac{1}{4}\cdot\sum_{s'}\frac{\vartheta_{sss't}\vartheta_{s'tt}}{\omega_{s'}} - \frac{1}{2}\cdot\sum_{t'}\vartheta^2_{stt'}\cdot\frac{\omega_{t'}(\omega_{t'}^2-\omega_s^2-\omega_t^2)}{\Delta_{stt'}} \qquad (308c)$$

$$+B_e\cdot\left(\left\{^{(x)^2}_{st_1}+\left\{^{(y)^2}_{st_1}\right)\cdot\left(\frac{\omega_s}{\omega_t}+\frac{\omega_t}{\omega_s}\right)\right. \quad ,$$

$$x_{tt} = \frac{\vartheta_{tttt}}{16} - \frac{1}{16}\cdot\sum_{s}\vartheta^2_{stt}\cdot\frac{8\omega_t^2-3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_t^2-\omega_s^2)} \qquad (308d)$$

$$-\frac{1}{16}\cdot\sum_{t'}\vartheta^2_{ttt'}\cdot\frac{8\omega_t^2-3\omega_{t'}^2}{\omega_{t'}(4\omega_t^2-\omega_{t'}^2)} \quad ,$$

$$X_{tt'} = \frac{1}{8}\left(\varphi_{t_1 t_1 t_1' t_1'} + \varphi_{t_1 t_1 t_2' t_2'}\right) - \frac{1}{4}\cdot\sum_{s}\frac{\varphi_{stt}\,\varphi_{st't'}}{\omega_s} \qquad (308e)$$

$$- \frac{1}{4}\cdot\sum_{s}\varphi^2_{stt'}\cdot\frac{\omega_s(\omega_s^2-\omega_t^2-\omega_{t'}^2)}{\Delta_{stt'}}$$

$$- \frac{1}{2}\cdot\sum_{t''}\varphi^2_{tt't''}\cdot\frac{\omega_{t''}(\omega_{t''}^2-\omega_t^2-\omega_{t'}^2)}{\Delta_{tt't''}}$$

$$+\left(\frac{1}{2}A_e\left\{^{(z)^2}_{t_1 t_2'} + B_e\cdot\left\{^{(y)^2}_{t_1 t_1'}\right)\cdot\left(\frac{\omega_t}{\omega_{t'}}+\frac{\omega_{t'}}{\omega_t}\right)\right.\right. .$$

Dabei ist

$$\Delta_{\tau\tau'\tau''} = (\omega_\tau+\omega_{\tau'}+\omega_{\tau''})(\omega_\tau-\omega_{\tau'}-\omega_{\tau''})(\omega_{\tau'}-\omega_{\tau''}-\omega_\tau)(\omega_{\tau''}-\omega_\tau-\omega_{\tau'}) .$$

Die Indizes s,s',s'' laufen nur über die nichtentarteten, die Indizes t,t',t'' nur über die entarteten Schwingungen, wobei gilt

$$\varphi_{stt'} = \varphi_{st_1t_1'} = \varphi_{st_2t_2'} \quad ,$$

$$\varphi_{tt't''} = \varphi_{t_1t_1't_1''} = -\varphi_{t_1t_2't_2''} = -\varphi_{t_2t_1't_2''} = -\varphi_{t_2t_2't_1''} \quad ,$$

$$\varphi_{tttt} = \varphi_{t_1t_1t_1t_1} = 3\varphi_{t_1t_1t_2t_2} = \varphi_{t_2t_2t_2t_2} .$$

Die Beziehungen für lineare Moleküle erhält man, indem man A_e Null setzt.

b) Asymmetrischer Kreisel

$$X_{\tau\tau} = \frac{\varphi_{\tau\tau\tau\tau}}{16} - \frac{1}{16}\cdot\sum_{\tau'}\varphi^2_{\tau\tau\tau'}\cdot\frac{8\omega_\tau^2-3\omega_{\tau'}^2}{\omega_{\tau'}(4\omega_\tau^2-\omega_{\tau'}^2)} \quad , \qquad (309a)$$

$$X_{\tau\tau'} = \frac{\varphi_{\tau\tau\tau'\tau'}}{4} - \frac{1}{4}\cdot\sum_{\tau''}\frac{\varphi_{\tau\tau\tau''}\,\varphi_{\tau''\tau'\tau'}}{\omega_{\tau''}} \qquad (309b)$$

$$- \frac{1}{2}\cdot\sum_{\tau''}\varphi^2_{\tau\tau'\tau''}\cdot\frac{\omega_{\tau''}(\omega_{\tau''}^2-\omega_\tau^2-\omega_{\tau'}^2)}{\Delta_{\tau\tau'\tau''}}$$

$$+\left(A_e\cdot\left\{^{(A)^2}_{\tau\tau'} + B_e\cdot\left\{^{(B)^2}_{\tau\tau'} + C_e\cdot\left\{^{(C)^2}_{\tau\tau'}\right)\cdot\left(\frac{\omega_\tau}{\omega_{\tau'}}+\frac{\omega_{\tau'}}{\omega_\tau}\right)\right.\right.\right. .$$

2. Anharmonizitätskonstanten $g_{tt'}$ (siehe z.B. / 47 /)

$$g_{tt} = -\frac{\varphi_{tttt}}{48} - \frac{1}{16}\cdot\sum_s \varphi_{stt}^2 \cdot \frac{\omega_s}{4\omega_t^2-\omega_s^2} + \frac{1}{16}\cdot\sum_{t'} \varphi_{ttt'}^2 \cdot \frac{8\omega_t^2-\omega_{t'}^2}{\omega_{t'}(4\omega_t^2-\omega_{t'}^2)} + A_e\cdot\left\{^{(z)^2}_{t_1 t_2}\right. \quad (310a)$$

$$g_{tt'} = \frac{1}{2}\cdot\sum_s \varphi_{stt'}^2 \cdot \frac{\omega_s\omega_t\omega_{t'}}{\Delta_{stt'}} - \sum_{t''} \varphi_{tt't''}^2 \cdot \frac{\omega_t\omega_{t'}\omega_{t''}}{\Delta_{tt't''}} - 2B_e\cdot\left\{^{(y)^2}_{t_1 t_1'}\right. + A_e\cdot\left\{^{(z)^2}_{t_1 t_2'}\right. + 2A_e\cdot\left\{^{(z)}_{t_1 t_2}\right.\cdot\left\{^{(z)}_{t_1' t_2'}\right. \quad (310b)$$

Die Beziehungen für lineare Moleküle erhält man wieder, indem man A_e Null setzt.

3. Schwingungs-l-Typ-Verdoppelungskonstanten $r_{tt'}$ (siehe z.B. / 52,110-112 /) für ein lineares Molekül

$$r_{tt'} = \frac{1}{8}\left(\varphi_{t_1t_1t_1't_1'} - \varphi_{t_1t_1t_2't_2'}\right) + \frac{1}{4}\cdot\sum_s \varphi_{st_1t_1'}^2 \cdot \frac{\omega_s(\omega_s^2-\omega_t^2-\omega_{t'}^2)}{\Delta_{st't}} - \frac{A_e}{2}\cdot\left\{^{(z)^2}_{t_1 t_2'}\right.\cdot\left(\frac{\omega_{t'}}{\omega_t}+\frac{\omega_t}{\omega_{t'}}\right). \quad (311)$$

4. Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten (siehe z.B. / 47,48,113 /)

a) Symmetrischer Kreisel

$$-\alpha_s^A = \frac{2A_e^2}{\omega_s}\cdot\left\{\frac{3\,a_s^{(zz)^2}}{4\,I_A^e} + \sum_{s'\neq s}\left\{^{(z)^2}_{ss'}\right.\cdot\frac{3\omega_s^2+\omega_{s'}^2}{\omega_s^2-\omega_{s'}^2} + \pi\cdot\sqrt{\frac{c}{h}}\cdot\sum_{s'}\varphi_{sss'}\cdot a_{s'}^{(zz)}\cdot\frac{\omega_s}{\omega_{s'}^{3/2}}\right\} \quad (312a)$$

$$-\alpha_t^A = \frac{2A_e^2}{\omega_t}\cdot\left\{\frac{3a_{t1}^{(xz)^2}}{4I_B^e} + \sum_{t'\neq t}\zeta_{t_1t_2'}^{(z)^2}\cdot\frac{3\omega_t^2+\omega_{t'}^2}{\omega_t^2-\omega_{t'}^2}\right. \qquad (312b)$$
$$\left. + \pi\cdot\sqrt{\frac{c}{\hbar}}\cdot\sum_s \varrho_{st_1t_1}\cdot a_s^{(zz)}\cdot\frac{\omega_t}{\omega_s^{3/2}}\right\},$$

$$-\alpha_s^B = \frac{2B_e^2}{\omega_s}\cdot\left\{\frac{3(a_s^{(xx)^2}+a_s^{(xy)^2})}{4I_B^e} + \sum_t\left(\zeta_{st_1}^{(y)^2}+\zeta_{st_1}^{(x)^2}\right)\cdot\frac{3\omega_s^2+\omega_t^2}{\omega_s^2-\omega_t^2}\right. \qquad (312c)$$
$$\left. + \pi\cdot\sqrt{\frac{c}{\hbar}}\cdot\sum_{s'}\varrho_{ss's'}\cdot a_{s'}^{(xx)}\cdot\frac{\omega_s}{\omega_{s'}^{3/2}}\right\},$$

$$-\alpha_t^B = \frac{2B_e^2}{\omega_t}\cdot\left\{\frac{3a_{t1}^{(xz)^2}}{8I_A^e} + \frac{3a_{t1}^{(xx)^2}}{4I_B^e}\right. \qquad (312d)$$
$$+\frac{1}{2}\cdot\sum_s\left(\zeta_{st_1}^{(y)^2}+\zeta_{st_1}^{(x)^2}\right)\frac{3\omega_t^2+\omega_s^2}{\omega_t^2-\omega_s^2} + \sum_{t'\neq t}\left(\zeta_{t_1t_1'}^{(y)^2}+\zeta_{t_1t_1'}^{(x)^2}\right)\cdot\frac{3\omega_t^2+\omega_{t'}^2}{\omega_t^2-\omega_{t'}^2}$$
$$\left. + \pi\sqrt{\frac{c}{\hbar}}\cdot\sum_s\varrho_{st_1t_1}\cdot a_s^{(xx)}\cdot\frac{\omega_t}{\omega_s^{3/2}}\right\}.$$

b) Asymmetrischer Kreisel (X=A,B,C)

$$-\alpha_\tau^X = \frac{2X_e^2}{\omega_\tau}\cdot\left\{\sum_\xi\frac{3a_\tau^{(x\xi)^2}}{4I_\xi^e} + \sum_{\tau'}\zeta_{\tau\tau'}^{(x)^2}\cdot\frac{3\omega_\tau^2+\omega_{\tau'}^2}{\omega_\tau^2-\omega_{\tau'}^2}\right. \qquad (313)$$
$$\left. + \pi\cdot\sqrt{\frac{c}{\hbar}}\cdot\sum_{\tau'}\varrho_{\tau\tau\tau'}\cdot a_{\tau'}^{(xx)}\cdot\frac{\omega_\tau}{\omega_{\tau'}^{3/2}}\right\}$$

5. Rotations-l-Typ-Verdoppelungskonstanten q_t (siehe z.B. / 47,52,111,114 /)

$$q_t = \frac{2B_e^2}{\omega_t}\cdot\left\{-\frac{3a_{t1}^{(xz)^2}}{4I_A^e} + \sum_s\left(\zeta_{st_1}^{(y)^2}-\zeta_{st_1}^{(x)^2}\right)\cdot\frac{3\omega_t^2+\omega_s^2}{\omega_t^2-\omega_s^2}\right. \qquad (314)$$
$$\left. + 2\pi\cdot\sqrt{\frac{c}{\hbar}}\cdot\sum_{t'}\varrho_{t_1t_1t_1'}\cdot a_{t_1'}^{(yy)}\cdot\frac{\omega_t}{\omega_{t'}^{3/2}}\right\}$$

6. Rotations-l-Typ-Verdoppelungskonstanten r_t (siehe z.B. / 114 /)

$$r_t = -\frac{B_e^2}{2\omega_t}\cdot\left\{1 + 4\cdot\sum_s \left\{{}^{(x)^2}_{s\,t_1}\cdot\frac{\omega_t^2}{\omega_s^2-\omega_t^2}\right\}\right. \qquad (315)$$

7. Darling-Dennison-Resonanzkonstante y_D für das Wasser-Molekül / 48,49 /

$$y_D = \frac{1}{8}\varphi_{1133} - \frac{\varphi_{133}^2}{4\omega_1} + \frac{\varphi_{111}\varphi_{133}}{24\omega_1} \qquad (316)$$
$$+ \frac{\varphi_{112}\varphi_{233}}{8}\cdot\frac{\omega_2}{4\omega_1^2-\omega_2^2} - \frac{C_e}{2}\left\{{}^{(C)^2}_{13}\cdot\frac{(\omega_1+\omega_3)^2}{\omega_1\omega_3}\right.$$

8. Fermi-Resonanzkonstante y_F für das Wasser-Molekül / 48 /

$$y_F = \varphi_{122} \qquad (317)$$

Literaturverzeichnis

/ 1 / M.Born, R.Oppenheimer Ann.Phys. 84, 457 (1927).

/ 2 / M.Born Gött.Nachr.Math.Phys.Kl. No.6, 1 (1951).

/ 3 / G.A.Fisk, B.Kirtman J.Chem.Phys. 41, 3516 (1964).

/ 4 / P.R.Bunker J.Mol.Spectrosc. 28, 422 (1968).

/ 5 / P.R.Bunker J.Mol.Spectrosc. 35, 306 (1970).

/ 6 / J.K.G.Watson J.Mol.Spectrosc. 45, 99 (1973).

/ 7 / P.R.Bunker J.Mol.Spectrosc. 45, 151 (1973).

/ 8 / P.R.Bunker J.Mol.Spectrosc. 46, 119 (1973).

/ 9 / R.McWeeny, B.T.Sutcliffe "Methods of Molecular Quantum Mechanics" Academic Press; London, New York (1969).

/ 10 / L.Zülicke "Quantenchemie I" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin (1973).

/ 11 / J.C.Slater Phys.Rev. 34, 1293 (1929).

/ 12 / J.C.Slater Phys.Rev. 36, 57 (1930).

/ 13 / D.R.Hartree Proc.Cambridge Phil.Soc. 24, 89 (1928).

/ 14 / V.Fock Z.Physik 61, 126 (1930).

/ 15 / C.C.J.Roothaan Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951).

/ 16 / G.G.Hall Proc.Roy.Soc.London A205, 541 (1951).

/ 17 / A.C.Hurley Proc.Roy.Soc.London A226, 170 (1954).

/ 18 / A.C.Hurley Proc.Roy.Soc.London A226, 179 (1954).

/ 19 / S.F.Boys Proc.Roy.Soc.London A200, 542 (1950).

/ 20 / H.Preuß Z.Naturforsch. 11a, 823 (1956).

/ 21 / G.H.F.Diercksen, B.T.Sutcliffe, A.Veillard (Eds.) "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics" D.Reidel Publishing Company; Dordrecht, Boston (1975);
darin :

a) B.T.Sutcliffe: Fundamentals of Computational Quantum Chemistry

b) A.Veillard: The Logic of Self-Consistent Field Procedures

c) B.Roos: The Configuration Interaction Method

d) P.Swanstrom, F.Hegelund: Molecular Properties

e) G.Winnewisser: Molecules in Astrophysics

/ 22 / R.Courant, D.Hilbert "Methoden der Mathematischen Physik" Band I, HT 30 (3.Aufl.1968), Band II, HT 31 (2.Aufl.1968) Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, NewYork.

/ 23 / G.Heber "Mathematische Hilfsmittel der Physik" Band I, WTB 36 (1967), Band II, WTB 47 (1967) Akademie-Verlag; Berlin.

/ 24 / L.Pauling, E.B.Wilson "Introduction to Quantum Mechanics" McGraw-Hill Book Company,Inc.; New York, London (1.Aufl.1935).

/ 25 / S.Flügge "Rechenmethoden der Quantentheorie" HT 6 Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (3.Aufl.1965).

/ 26 / I.M.Mills "Harmonic and Anharmonic Force Field Calculations"; in : R.N.Dixon (Ed.) "Theoretical Chemistry. Volume 1: Quantum Chemistry" Burlington House; London (1974).

/ 27 / C.Eckart Phys.Rev. 47, 552 (1935).

/ 28 / W.Zander "Mechanik"; Kapitel N.I. in: R.Sauer, I.Szabó (Hrsg.) "Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs, Teil IV" Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1970).

/ 29 / H.B.G.Casimir "Rotation of a Rigid Body in Quantum Mechanics" J.B.Wolters' Uitgevers-Maatschappij N.V.; Groningen, The Hague, Batavia (1931).

/ 30 / E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross "Molecular Vibrations" McGraw-Hill Book Company; New York, Toronto, London (1955).

/ 31 / H.H.Nielsen "The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red" in: S.Flügge (Hrsg.) "Handbuch der Physik. Band 37/1" Springer-Verlag; Berlin, Göttingen, Heidelberg (1959).

/ 32 / E.B.Wilson, J.B.Howard J.Chem.Phys. 4, 260 (1936).

/ 33 / J.K.G.Watson Mol.Phys. 15, 479 (1968).

/ 34 / A.Sommerfeld "Mechanik" Akademische Verlagsgesellschaft; Leipzig (8.Aufl.1968).

/ 35 / C.H.Townes, A.L.Schawlow "Microwave Spectroscopy" McGraw-Hill Book Company; New York (1955).

/ 36 / F.Reiche, H.Rademacher Z.Physik 39, 444 (1926).

/ 37 / S.C.Wang Phys.Rev. 34, 243 (1929).

/ 38 / J.K.G.Watson Mol.Phys. 19, 465 (1970).

/ 39 / G.Strey Z.Naturforsch. 25a, 1836 (1970).

/ 40 / J.H.Van Vleck Rev.Mod.Phys. 23, 213 (1951).

/ 41 / J.T.Hougen J.Chem.Phys. 36, 519 (1962).

/ 42 / W.H.Shaffer Rev.Mod.Phys. 16, 245 (1944).

/ 43 / I.N.Bronstein, K.A.Semendjajew "Taschenbuch der Mathematik" Verlag Harri Deutsch; Zürich, Frankfurt/Main (1969).

/ 44 / A.R.Hoy, I.M.Mills, G.Strey Mol.Phys. 24, 1265 (1972).

/ 45 / S.J.Cyvin "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes" Elsevier Publishing Comp.; Amsterdam, Oslo (1968).

/ 46 / G.Amat, H.H.Nielsen, G.Tarrago "Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules" Marcel Dekker,Inc.; New York (1971).

/ 47 / I.M.Mills "Vibration-Rotation Structure in Asymmetric- and Symmetric-Top Molecules"; in: K.N.Rao, C.W.Matthews (Eds.) "Molecular Spectroscopy: Moder Research" Academic Press; New York, London (1972).

/ 48 / G.Strey Habilitationsschrift; München (1973).

/ 49 / B.T.Darling, D.M.Dennison Phys.Rev. 57, 128 (1940).

/ 50 / E.Fermi Z.Physik 71, 250 (1931).

/ 51 / A.E.Douglas, D.Sharma J.Chem.Phys. 21, 448 (1953).

/ 52 / T.Oka J.Chem.Phys. 47, 5410 (1967).

/ 53 / P.Hennig Diplomarbeit; München (1975).

/ 54 / G.H.F.Diercksen, W.P.Kraemer "MUNICH Molecular Program System – Reference Manual" Special Technical Report; Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik (in Vorbereitung).

/ 55 / B.O.Roos Chem.Phys.Letters 15, 153 (1972).

/ 56 / B.O.Roos, P.E.M.Siegbahn "The Direct Configuration Interaction Method from Molecular Integrals" in: H.F.Schaefer III (Ed.) "Modern Theoretical Chemistry. Vol.3" Plenum Press; New York (1977).

/ 57 / G.Hämmerlin "Numerische Mathematik I" BI 498 Bibliographisches Institut; Mannheim (1970).

/ 58 / R.Zurmühl "Praktische Mathematik" Springer-Verlag; Berlin,Göttingen,Heidelberg (5.Aufl. 1965).

/ 59 / P.Hennig "Input-Beschreibung zum Programm SURFAC"; Manuskript, München (1977).

/ 60 / J.H.Wilkinson, C.Reinsch "Linear Algebra" Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York (1971).

/ 61 / G.Strey Vortragsmanuskript; München (1973).

/ 62 / P.Hennig "Input-Beschreibung zum Programm FORCEC"; Manuskript, München (1978).

/ 63 / P.Hennig "Input-Beschreibung zum Programm WAVFCT"; Manuskript, München (1978).

/ 64 / I.Suzuki Bull.Chem.Soc.Japan 44, 3277 (1971).

/ 65 / I.Suzuki Bull.Chem.Soc.Japan 48, 3565 (1975).

/ 66 / M.Perić Mol.Phys. 34, 1675 (1977).

/ 67 / M.G.Bucknell, N.C.Handy, S.F.Boys Mol.Phys. 28, 759 (1974).

/ 68 / M.G.Bucknell, N.C.Handy Mol.Phys. 28, 777 (1974).

/ 69 / R.J.Whitehead, N.C.Handy J.Mol.Spectrosc. 55, 356 (1975).

/ 70 / G.D.Carney, C.W.Kern Intern.J.Quantum Chem. Symp. 9, 317 (1975).

/ 71 / G.D.Carney, L.A.Curtiss, S.R.Langhoff J.Mol. Spectrosc. 61, 371 (1976).

/ 72 / R.J.Whitehead, N.C.Handy J.Mol.Spectrosc. 59, 459 (1976).

/ 73 / P.Hennig, G.Strey Z.Naturforsch. 31a, 244 (1976).

/ 74 / P.Hennig, G.Strey (wird veröffentlicht).

/ 75 / P.Hennig, W.P.Kraemer, G.H.F.Diercksen, G.Strey Theoret.Chim.Acta (Berl.) 47, 233 (1978).

/ 76 / W.P.Kraemer, P.Hennig, G.H.F.Diercksen Proceedings of the 21st Liège Internat. Astrophys. Sympos. (1977).

/ 77 / P.Hennig, W.P.Kraemer, G.H.F.Diercksen Technical Report, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik; MPI/PAE-Astro 135 (1977).

/ 78 / G.Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure; I. Spectra of Diatomic Molecules" D.van Nostrand Company,Inc.; Princeton, New York, Toronto, London (2.Aufl.1964).

/ 79 / F.Franks (Ed.) "Water – a comprehensive treatise; Vol.1" Plenum Press; New York (1972).

/ 80 / B.J.Rosenberg, I.Shavitt J.Chem.Phys. 63, 2162 (1975).

/ 81 / B.J.Rosenberg, W.C.Ermler, I.Shavitt J.Chem.Phys. 65, 4072 (1976).

/ 82 / D.M.Rank, C.H.Townes, W.J.Welch Science 174, 1083 (1971).

/ 83 / B.E.Turner Scientific American 228, 51 (1973).

/ 84 / P.M.Solomon Physics Today 26, 32 (1973).

/ 85 / G.Winnewisser Naturwiss. 62, 200 (1975).

/ 86 / E.Herbst, W.Klemperer Physics Today 29, 32 (1976).

/ 87 / P.M.Solomon, W.Klemperer Astrophys.J. 178, 389 (1972).

/ 88 / A.Dalgarno, R.A.McCay Astrophys.J. 181, 95 (1973).

/ 89 / E.Herbst, W.Klemperer Astrophys.J. 185, 505 (1973).

/ 90 / A.Dalgarno Technical Report, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik; MPI/PAE-Astro 70 (1975).

/ 91 / G.Strey, I.M.Mills Mol.Phys. 26, 129 (1973).

/ 92 / D.Buhl, L.E.Snyder Nature 228, 267 (1970).

/ 93 / W.P.Kraemer, G.H.F.Diercksen Astrophys.J. 205, L97 (1976).

/ 94 / R.C.Woods, T.A.Dixon, R.J.Saykally, P.G.Szanto Phys.Rev.Lett. 35, 1269 (1975).

/ 95 / L.E.Snyder, J.M.Hollis, F.J.Lovas, B.L.Ulich Astrophys.J. 209, 67 (1976).

/ 96 / J.M.Hollis, L.E.Snyder, F.J.Lovas, D.Buhl Astrophys.J. 209, L83 (1976).

/ 97 / B.E.Turner, B.Zuckerman, N.Fourikis, M.Morris,P.Palmer Astrophys.J. 198, L125 (1975).

/ 98 / B.E.Turner Astrophys.J. 193, L83 (1974).

/ 99 / R.J.Saykally, T.A.Dixon, T.G.Anderson, P.G.Szanto, R.C.Woods Astrophys.J. 205, L101 (1976).

/ 100 / L.E.Snyder, D.Buhl Bull.Am.Astr.Soc. 3, 388 (1971).

/ 101 / L.E.Snyder, D.Buhl Bull.Am.Astr.Soc. 4, 227 (1972).

/ 102 / R.A.Creswell, E.F.Pearson, M.Winnewisser, G.Winnewisser Z.Naturforsch. 31a, 221 (1976).

/ 103 / E.F.Pearson, R.A.Creswell, M.Winnewisser, G.Winnewisser Z.Naturforsch. 31a, 1394 (1976).

/ 104 / D.E.Milligan, M.E.Jacox J.Chem.Phys. 39, 712 (1963).

/ 105 / D.E.Milligan, M.E.Jacox J.Chem.Phys. 47, 278 (1967).

/ 106 / C.A.Arrington, E.A.Ogryzlo J.Chem.Phys. 63, 3670 (1975).

/ 107 / D.Booth, J.N.Murrell Mol.Phys. 24, 1117 (1972).

/ 108 / P.K.Pearson, H.F.Schaefer, U.Wahlgren J.Chem. Phys. 62, 350 (1975).

/ 109 / E.Heilbronner, H.H.Günthard, R.Gerdil Helvetica Chimica Acta 39, 1171 (1956).

/ 110 / H.H.Nielsen, G.Amat J.Mol.Spectrosc. 2, 152 (1958).

/ 111 / M.L.Grenier-Besson J.de Phys. 25, 757 (1964).

/ 112 / G.Amat, H.H.Nielsen J.Chem.Phys. 27, 845 (1957).

/ 113 / T.Oka, Y.Morino J.Mol.Spectrosc. 6, 472 (1961).

/ 114 / M.L.Grenier-Besson J.de Phys.Radium 21, 555 (1960).

Ich möchte meinen Dank aussprechen

Herrn G.Strey für wesentliche Ratschläge und klärende Diskussionen während dieser Arbeit;

Herrn W.Kraemer und Herrn G.Diercksen für ihre Bemühungen um das Stipendium und die Anstellung, für die ab initio-Rechnungen und für vielfältige Anregungen und Förderung;

Herrn J.Brandmüller und Frau E.Trefftz für ihr Interesse am Fortgang der Arbeit;

Frau I.Spiegel für das Tippen eines Teils der Computerprogramme;

allen Mitarbeitern der Gruppe Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik für die gute Atmosphäre der Zusammenarbeit;

der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung des Stipendiums und für die Erlaubnis, die Rechenanlage in Garching zu benützen;

sowie allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Ich, Paul Hennig, wurde als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Karl Hennig und seiner Ehefrau Therese Hennig, geborene Kerpen, am 29.Oktober 1948 in München geboren. In den Jahren von 1955 bis 1959 besuchte ich die Volksschule an der Frauenstraße in München. 1959 trat ich in das humanistische Theresien-Gymnasium in München über, das ich im Jahr 1968 nach dem Abitur verließ.
Im Winterhalbjahr 1968/69 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit dem Studium der Physik. Im Mai 1972 legte ich dort die Diplom-Vorprüfung ab; am 13.Mai 1975 beendete ich mit dem letzten mündlichen Examen die Diplom-Prüfung. Das Thema meiner Diplomarbeit lautete: Berechnung von anharmonischen Kraftkonstanten für dreiatomige gewinkelte Moleküle am Beispiel von Ozon, Stickstoffdioxid und Wasser.
Im Oktober 1975 heiratete ich die Medizinstudentin Notburga Raffelt. Seit August 1975 arbeite ich am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik in der Arbeitsgruppe Quantenchemie, und zwar bis Juli 1978 als Forschungsstipendiat und seitdem als wissenschaftlicher Angestellter.